Zur Elektronentheorie der kristallinen Verbindungen vom Typus des Kupferoxyds

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathem.-Naturwissensch. Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Hans Dressnandt

aus Heiligeneich, Niederdonau

Tag der mündlichen Prüfung: 6. XII. 1939

Tag der Promotion: 29. VII. 1940

Berlin 1940

N 26

Referenten: Professor Dr. M. v. Laue
Professor Dr. P. Debye

Sonderabdruck aus „Zeitschrift für Physik", Band 115, Heft 7/8
mit einem Anhang
Verlag von Julius Springer in Berlin

An den zweiwertigen Kupferverbindungen wird das Verhalten der Elektronen in Ionenkristallen näher studiert und die Grenzen der bisherigen Vorstellungen aufgezeigt. Zur Deutung des magnetischen Verhaltens wird eine Fehlordnungstheorie einer antiferromagnetischen Spinordnung im Kristallgitter gegeben, wofür die Austauschwechselwirkung die maßgebende Rolle spielt. Während in der Elektronentheorie der Metalle und in der Wilsonschen Halbleitertheorie die Annahme eines periodischen Potentials zu der Vorstellung führt, daß sich bereits im Grundzustand die Elektronen in Energiebändern anordnen, wird hier gezeigt, daß in den meisten Ionengittern diese Annahme keine Berechtigung mehr hat, da dem Aufelektron die anderen Elektronen nicht mehr beliebig leicht ausweichen können, wie das in Metallen der Fall ist. Ein eindimensionales Potentialmuldenmodell führt zu festgebundenen, lokalisierten Elektronen, die erst durch einen endlichen Energieaufwand zu leitenden Elektronen gemacht werden können. Insbesondere wird bei CuO diese „innere Ionisierungsenergie" theoretisch abgeschätzt. Schließlich wird der entwickelte Leitfähigkeitsmechanismus im Vergleich mit anderen möglichen Mechanismen an verschiedenen Verbindungen diskutiert.

I. Experimentelle Grundlagen und Problemstellung.

In einer Übersicht über die verschiedenen Halbleitertypen[1]) wurde von Schottky für Halbleiter von der Art des CuO, CoO usw. der Begriff „Offenbandhalbleiter" geprägt, weil in diesen Verbindungen das Metallion eine unabgeschlossene Elektronenschale besitzt, die nach der Wilsonschen Halbleitertheorie im Gitter zu einem nur teilweise besetzten „offenen" Energieband aufspalten müßte. Die unter diesen Umständen zu erwartende metallische Leitfähigkeit tritt jedoch bei diesen Verbindungen nicht auf; der Widerspruch ließ sich bisher nur lösen, wenn man in diesem Falle von der wellenmechanischen Betrachtungsweise absah und sich auf die klassische korpuskulare Auffassung beschränkte. Da jedoch zu erwarten war, daß hierbei wichtige wellenmechanische Züge im Verhalten dieser Stoffe unberücksichtigt blieben, wurde mir von Prof. Schottky die Aufgabe gestellt, nach einer Methode zur einigermaßen adäquaten wellenmechanischen Fassung dieses Halbleitertyps zu suchen.

[1]) W. Schottky, Statistik und Thermodynamik der Unordnungszustände in Kristallen, insbesondere bei geringer Fehlordnung. ZS. f. Elektrochem. **45**, 33, 1939.

1. Die elektrische Leitfähigkeit der Cupriverbindungen. Elektrische Messungen[1]) an dem Oxyd des zweiwertigen Kupfers CuO haben ergeben, daß die Leitfähigkeit dieser Substanz elektronischen Charakters ist und mit wachsender Temperatur ansteigt. Oberhalb 600° C ist nach Gundermann und Wagner (a. a. O.) ein steiler, durch Sauerstoff kaum beeinflußbarer Temperaturgang vorhanden, der in der bekannten Leitfähigkeitsformel

$$\varkappa = A e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \tag{1}$$

einer Energiekonstante ε von etwa 0,9 e-Volt entspricht. Bei tieferen Temperaturen streuen die $\varkappa$-Werte außerordentlich; je nach der thermischen Vorbehandlung und dem bei der Glühtemperatur angewandten Sauerstoffpartialdruck schwankt $\log \varkappa$ bei 20° C zwischen $-2{,}08$ und $-8{,}64$ und gleichzeitig die Energiekonstante ε zwischen 0,15 und 0,6 e-Volt.

Es besteht noch keine Klarheit darüber, ob die am besten oder am schlechtesten leitenden Proben das reinste CuO darstellen; die Tatsache, daß bei Zimmertemperatur die hochohmigen Proben stets einen stark frequenzabhängigen Widerstand zeigen[2]), der auf das Vorhandensein dünner hochohmiger Schichten hinweist, wurde eine Zeitlang als Beweis dafür angesehen, daß das reine CuO gut leitend ist und sich nur bei gewissen thermischen Behandlungen[3]) hochohmige Schichten bilden. Eine zwanglosere Deutung, die auch das anfangs geschilderte Hochtemperatur-Verhalten mit umfaßt, scheint jedoch die zu sein, daß das bei Zimmertemperatur hochohmige CuO das reinste ist; die Hochtemperatur-Leitfähigkeit läßt sich dann als Eigenhalbleitung deuten, die zusätzliche Kalt-Leitfähigkeit der gutleitenden Proben als Störstellen-Leitfähigkeit, und die Schichtenbildung wird dadurch erklärt, daß eine vorher sauerstoffreiche Probe durch entgasende[4]) Behandlung bei mittleren Temperaturen nur in den äußersten Oberflächenschichten der Kristallite in das reine CuO übergeht[5]).

Für die folgende theoretische Studie kommt es auf den genauen Temperaturkoeffizienten der Eigenhalbleitung nicht an. Den Ausgangspunkt

[1]) J. Gundermann u. C. Wagner, ZS. f. phys. Chem. (B) **37**, 157, 1937; H. H. v. Baumbach, H. Dünwald u. C. Wagner, ebenda (B) **22**, 226, 1933; W. Hartmann, ZS. f. Phys. **102**, 709, 1936; Lehfeldt, Aktenvermerk des Zentrallabors der Siemens & Halske AG., ZL 1764/38 Ldt. — [2]) P. Guillery, Ann. d. Phys. **14**, 216, 1932. — [3]) Hohe Temperaturen und geringer Sauerstoffdruck begünstigen das Auftreten hoher Widerstände. — [4]) Selbstverständlich wurde von Gundermann und Wagner der Zersetzungsdruck des CuO noch nicht unterschritten. Bei den zitierten Versuchen von Siemens & Halske, die an gesintertem CuO vorgenommen wurden, war allerdings diese Bedingung nicht sicher erfüllt. — [5]) Die extrem niedrige Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff in CuO ist bekannt.

der Betrachtung bildet vielmehr nur die Tatsache, daß auf alle Fälle eine *endliche Aktivierungsenergie* zur Erzeugung thermischer Leitungselektronen im reinen Cu O-Kristall aufgewendet werden muß. Da die Energiekonstante ε bei Eigenhalbleitern den *halben* Energieaufwand zur Erzeugung eines Elektronenpaares (Elektron + Defektelektron) darstellt (vgl. 11. Abschnitt), haben wir diesen Energieaufwand E für das Cu O gleich $2\,\varepsilon$, also zwischen 0,3 und 1,8 e-Volt, wahrscheinlich aber an der oberen Grenze dieses Intervalls, anzusetzen.

Im Gegensatz dazu ist Cu S ein metallischer Leiter, der bei Zimmertemperatur eine spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \simeq 2 \cdot 10^4$ Ohm^{-1} cm^{-1} aufweist[1]) und bei 1,5° K sogar supraleitend wird.

Der Leitungscharakter der (schwer herstellbaren) Verbindungen Cu Se und Cu Te ist anscheinend nicht bekannt. Ebenso sind die Cuprihalogenide nicht auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Die wasserfrei vorkommenden Cuprisalze $CuSO_4$, $Cu(CN)_2$ usw. zeigen offenbar keine metallische Leitfähigkeit.

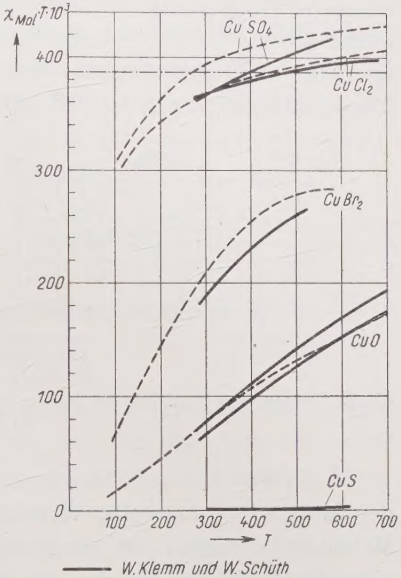

Fig. 1. $\chi_{Mol} \cdot T$ in Abhängigkeit von T für einige Cupriverbindungen (nach W. Klemm und W. Schüth).

2. Die magnetische Suszeptibilität der Cupriverbindungen. Von Klemm und Schüth[2]) wurden einige Cupriverbindungen in ihrem magnetischen Verhalten untersucht. In Fig. 1 ist das Produkt $\chi_{Mol} \cdot T \cdot 10^3$ gegen T aufgetragen, da für Stoffe, die dem Curieschen Gesetz $\chi \cdot T = C$ gehorchen, dieses Produkt konstant sein soll. Die gestrichelte waagerechte Linie entspricht einem Bohrschen Magneton bei jedem Cu^{++}-Ion in der Betrachtung als Langevin-Gas. Da die Magnetisierung im Kristall wegen der starken Kopplung der Bahnmomente der Elektronen nur von den Elektronenspins herrühren kann, müssen bei Cu O bei Zimmertemperatur ungefähr ein Fünftel aller Elektronenspins frei beweglich sein. Bei $CuSO_4$ und $CuCl_2$ wird bei Zimmertemperatur sichtlich bereits vollkommene Freiheit der

[1]) K. Fischbeck u. O. Dornier, ZS. f. anorg. Chem. **181**, 372, 1929. — [2]) W. Klemm u. W. Schüth, ZS. f. anorg. u. allgem. Chem. **203**, 104, 1931/32.

Spins erlangt, während $CuBr_2$ in seinem Verhalten dazwischen steht. Der Gang der effektiven Magnetonenzahl von CuS zu $CuSO_4$ zwischen 0 und 1 kann als Bestätigung dafür angesehen werden, daß der Paramagnetismus in der Tat dem Cu^{++}-Ion zuzuschreiben ist. Da im Cu^{++}-Ion die 3 *d*-Schale nur mit 9 Elektronen besetzt ist, muß es sich offenbar um den unabgesättigten Spin eines Elektrons in dieser unabgeschlossenen Schale handeln.

Im übrigen genügt die Suszeptibilität der meisten Cupriverbindungen, insbesondere des CuO, keinesfalls dem Curieschen Gesetz, da nach Fig. 1 die effektive Magnetonenzahl stark von der Temperatur abhängig ist. Den Temperaturgang der Suszeptibilität des CuO und des $CuBr_2$ zeigt Fig. 2.

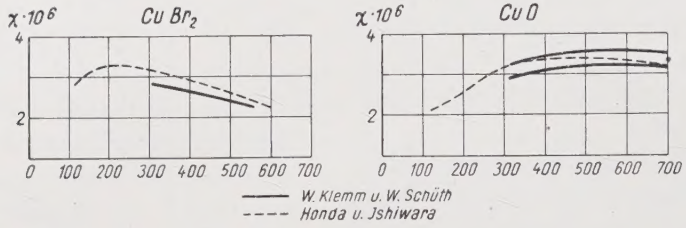

Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $CuBr_2$ und CuO (nach W. Klemm und W. Schüth).

3. Problemstellung. Ausgehend von der wellenmechanischen Theorie der Metalle[1]) entwickelte Wilson[2]) eine Halbleitertheorie. Nach der Metalltheorie ordnen sich die Energiezustände der Elektronen im ganzen Kristallgitter in Bändern an, von denen jedes einzelne von zweimal soviel Elektronen als Elementarzellen (primitivste Translationszellen) vorhanden sind, besetzt werden kann, also von zwei Elektronen pro Elementarzelle. In den Bändern liegen die Zustände fast dicht, zwischen ihnen bestehen Gebiete verbotener Energie, wenn sie sich nicht gerade überlappen. Vollbesetzte Bänder tragen zur Leitfähigkeit nichts bei, da immer paarweise Zustände, die entgegengesetztem Strom entsprechen, existieren und wegen des Pauli-Verbots die Elektronen ihre Zustände nur austauschen könnten, also den Gesamtzustand nicht verändern können. Die metallische Leitfähigkeit kommt dadurch zustande, daß in den Metallen stets unvollständig besetzte Bänder existieren, indem, wie bei den einwertigen Metallen, nur ein Valenzelektron pro Elementarzelle zur Verfügung steht, oder, wie bei den Erdalkalimetallen, durch Überlappung eines vollbesetzten und eines freien Bandes freie Plätze in beiden Bändern auftreten.

[1]) Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. 24/2, 2. Auflage. — [2]) A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London **133**, 458, 1931; **134**, 277, 1932; **136**, 487, 1932.

Diese Grundvorstellungen sind nun von Wilson auf Halbleiter und Isolatoren übertragen worden. Wilson nimmt an, daß auch in nichtleitenden Kristallen sämtliche Elektronen des Kristalls miteinander im Austausch stehen und sich infolgedessen in gemeinsame Energiebänder einordnen. Nur soll bei Isolatoren die Besetzung der Energiebänder gerade derart sein, daß nur vollkommen besetzte, und, durch eine Energielücke E davon getrennt, vollkommen unbesetzte Energiebänder auftreten. Eine Halbleitung (im störstellenfreien Gitter) soll jedoch dann möglich sein, wenn die Energielücke E so klein ist, daß die obersten Elektronen des gefüllten Bandes mittels ihrer thermischen Energie diese Lücke überwinden und solche Zustände im oberen (und unteren) Band hervorrufen können, die das Fließen eines Stromes ermöglichen. Aus dieser Theorie folgt für die Leitfähigkeit in der Tat eine Formel der oben angegebenen Art, wobei $\varepsilon = E/2$ zu setzen ist.

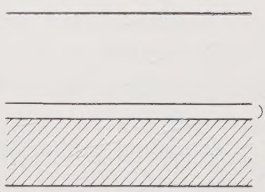

Fig. 3. Energiebänder nach A. H. Wilson.

Das Cu^{++}-Ion des CuO-Gitters hat nur $9\,d$-Elektronen, also eine ungerade Elektronenzahl in der äußersten Schale; nach der Wilsonschen Vorstellung wäre mithin, wie bei den einwertigen Metallen, für die Cu-Ionen des Gitters ein nicht vollbesetztes Band und infolgedessen metallische Leitfähigkeit anzunehmen. Es entsteht die Aufgabe, diesen Widerspruch aufzuklären.

Eine verhältnismäßig einfache Auflösung der Schwierigkeit würde darin bestehen, daß man bei CuO eine besondere Art der Bandaufspaltung annimmt. Nach einer neuen Gitterbestimmung[1]) gehören nämlich nach einer Feststellung von Mrowka[2]) zur primitivsten Translationszelle des CuO 2 Cu^{++}-Ionen. Dann wäre die gesamte Zahl der d-Elektronen pro Elementarzelle wieder geradzahlig, nämlich 18 und man könnte vermuten, daß diese 18 Elektronen gerade ausreichen, um ein Energieband, das von den nächsten besetzbaren Zuständen durch eine Energielücke E getrennt ist, voll auszufüllen (Fig. 3).

Mit dieser Deutung der elektrischen Leitfähigkeit steht nun aber das magnetische Verhalten in Widerspruch, da die Vollbesetzung eines Energiebandes im Wilsonschen Modell wegen des Pauli-Verbots zugleich eine vollständige gegenseitige Absättigung der Spins der darin enthaltenen Elektronen zur Folge haben würde. Umpolbare Spins könnten nur in dem Maße entstehen, wie Elektronen aus dem besetzten Band, unter Überwindung

[1]) G. Tunell, E. Posnjak, ZS. f. Krist. (A) **90**, 120, 1935. — [2]) Nach einer frdl. persönlichen Mitteilung.

der Energielücke E in das freie Band übergehen. Entweder müßte also E, und gleichzeitig die Breite des obersten besetzten Energiebandes, so klein sein (Größenordnung einige Hunderstel e-Volt), daß (Fig. 1) bei Zimmertemperatur bereits etwa ein Fünftel Elektron pro Cu^{++}-Ion in das unbesetzte Band übergetreten wäre; dann müßte das CuO bei Zimmertemperatur eine Leitfähigkeit von metallischer Größenordnung besitzen, die praktisch temperaturunabhängig wäre. Oder E wird aus dem tatsächlichen Temperaturgang der Leitfähigkeit berechnet und somit von der Größenordnung von Zehnteln bis Einern von e-Volt angenommen; dann müßten die effektiven Magnetonenzahlen unmeßbar klein sein.

Es führt also für das CuO dieser Rettungsversuch der Wilsonschen Theorie nicht zum Ziele. Die Existenz einer geraden Elektronenzahl in der primitivsten Translationszelle besitzt, wie sich zeigen wird (Abschnitt 10), für die wirkliche Anregungsenergie der Elektronen keine Bedeutung.

Man könnte nunmehr noch versuchen, die gegenüber der Wilsonschen Theorie bestehenden Unstimmigkeiten auf die Mitwirkung von Störstellen zurückzuführen. Ein Paramagnetismus, der etwa ein Fünftel Magneton pro Cu-Ion entspricht, kann jedoch nicht durch Störstellen hervorgerufen werden; es muß sich hier um eine Eigenschaft des Grundgitters handeln und es muß die Tatsache erklärt werden, daß die magnetisch freien Elektronen des Grundgitters nicht zugleich elektrisch frei sind. Dieses Verhalten kann bei den Störstellenkonzentrationen, die man in CuO annehmen darf (kleiner $\approx 10^{-4}$ Störstellen pro Gitterpunkt), nicht auf die Wirkung von Störstellen zurückgeführt werden.

Die, die Vorstellung von Energiebändern im Gitter außeracht lassende, klassisch korpuskulare Betrachtungsweise ergab, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, eine einigermaßen befriedigende Erklärung der Leitfähigkeit des CuO, indem ein Elektronenübergang zwischen den Cu^{++}-Ionen von Wagner[1]) angenommen wurde. Andererseits ergab sich aber damit wiederum die Aufgabe, wie Schottky[2]) 1938 hervorhob, die metallische Leitfähigkeit und den verschwindenden Paramagnetismus des CuS, die anscheinend mit der Wilsonschen Theorie übereinstimmten, in diesem korpuskularen Bilde zu erklären. Es handelt sich also darum, eine Verbindung zwischen der korpuskularen und der wellenmechanischen Betrachtungsweise der elektrischen und magnetischen Eigenschaften dieser Stoffe herzustellen. Hierbei stellt sich heraus, daß die Vernachlässigung der Wechselwirkung der Elektronen in der Wilsonschen Theorie als Ursache

[1]) C. Wagner, H. H. v. Baumbach u. H. Dünwald, ZS. f. phys. Chem. (B) **22**, 226, 1933. — [2]) W. Schottky, ZS. f. Elektrochem. **45**, 33, 1939.

der angeführten Diskrepanz aufzufassen ist. Allgemein liegt also hier das Problem vor, einen einheitlichen Mechanismus der Zustände der Elektronen in Ionenkristallen zu finden, der den empirischen Tatsachen gerecht wird und sowohl korpuskular als auch wellenmechanisch verständlich erscheint.

4. Natur der Bindung des CuO. Vor allen näheren Überlegungen über das elektronische Verhalten des CuO ist es natürlich notwendig, über die Art seiner chemischen Bindung mit einiger Sicherheit Bescheid zu wissen. Als wichtigster Hinweis auf Ionenbindung $Cu^{++}O^{--}$ sind wohl die magnetischen Eigenschaften zu betrachten, die zeigen, daß schon bei Zimmertemperatur auf jedes Cu-Ion ein Fünftel eines Bohrschen Magnetons fällt, das sich frei in einem angelegten magnetischen Felde einstellen kann. Das schließt unbedingt homöopolare Bindung aus, da in diesem Falle alle Spins sich gegenseitig absättigen müssen; ebenso kommt metallische Bindung nicht in Frage, da man dann nur den geringen Paulischen Paramagnetismus erhalten würde. Die weiteren Widersprüche, die sich aus der letzten Annahme zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Paramagnetismus ergeben würden, wurden schon oben besprochen. Es müssen also jedenfalls für die Elektronen Spinumpolungen leicht möglich sein; das ist nur unter der Annahme der Existenz von Cu^{++}-Ionen denkbar, wo in der *d*-Schale des Cu gerade ein Elektron fehlt, so daß ein Elektron keinen Partner zur Absättigung des Spins hat. Die Möglichkeit des neutralen Cu, das auch eine ungerade Zahl von Elektronen besitzt, ist ja nach obigem bereits ausgeschlossen.

Wegen der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von CuO wurde früher die Annahme gemacht, daß bei hohen Temperaturen Ionenbindung, bei tiefen Temperaturen dagegen metallartige Bindung vorliegt. Zahlreiche magnetochemische Arbeiten von Klemm und Mitarbeitern führten jedoch zu der Vermutung, daß auch in gut ausgebildeten Ionenkristallen zwischen gleichartigen Ionen Wechselwirkungen auftreten können, die den Paramagnetismus der freien Ionen stark beeinflussen. Auf die Art dieser Wechselwirkungen wird im II. Teil noch näher eingegangen[1]).

Die Dielektrizitätskonstante des CuO wurde von Knapp[2]) bei $\lambda \sim 10^5$ cm zu 20 bis 26 gefunden, also ein hoher Wert, der überdies in einem Gebiet von 10^3 bis 10^6 Hertz frequenzunabhängig ist. Im sichtbaren

---

[1]) Von H. Haraldsen und W. Klemm wurden bereits Atombindungen ähnlich denen bei Ferromagnetismus, jedoch mit antiparallelen Spin, angenommen (ZS. f. anorgan. u. allg. Chem. **220**, 190, 1934). — [2]) H. Knapp, Messungen im Zentrallabor von Siemens & Halske, 1938, im Z. Lab. 19.

Frequenzgebiet wurde ein (nach violett ansteigender) Brechungsindex $\approx 2{,}6$ festgestellt, der einer Dielektrizitätskonstante $\approx 6{,}8$ entspricht [1]). Man wird also den im Langwelligen gemessenen hohen Wert der Dielektrizitätskonstante auf Ionenverschiebung zurückführen müssen; der beobachtete Betrag der Dielektrizitätskonstante in diesem Gebiet ist nur verständlich, wenn sämtliche Teilchen des Gitters ausgesprochenen Ionencharakter besitzen und überdies verhältnismäßig leicht verschiebbar sind.

Schließlich läßt auch noch der relativ niedrige Schmelzpunkt bei 1200 bis 1300° C (nur wenig höher als der von Cu_2O, dessen Ionenbindung sichergestellt ist), schließen, daß festere Bindungen, wie etwa eine allseitige homöopolare Gitterbindung, ausgeschlossen sind.

Die Annahme von Cu^+O^- ist außer wegen der magnetischen Eigenschaften schon deshalb nicht möglich, weil Sauerstoff einwertig nicht vorkommt, was z. B. das Fehlen einer Verbindung AgO zeigt. Es gibt Fälle, wo Sauerstoff ein $(O_2)^{--}$-Radikal bildet; eine Struktur, die der Formel $2\,Cu^+ (O_2)^{--}$ entspricht, ist jedoch durch die röntgenographische Strukturbestimmung ausgeschlossen, ebenso übrigens auch jede andere Art von molekularer Bindung.

II. Theorie des magnetischen Verhaltens der Cupriverbindungen.

5. Anwendung des Curie-Weißschen Gesetzes auf die Cupriverbindungen. Die Temperaturkurve der effektiven Magnetonenzahl zeigt wegen des Verschwindens des magnetischen Moments bei tiefen Temperaturen, daß sich im tiefsten Term des Kristalls als Ganzes die Spins aller Elektronen absättigen müssen. Um nun die Energie des ganzen Kristalls als Funktion des Gesamtspinmoments zu erhalten, ist es notwendig, das Mehrelektronenproblem zu behandeln, da die Stellung der Spins der Elektronen zueinander gerade durch ihre Wechselwirkung bestimmt wird. Heisenberg zeigte in seiner wellenmechanischen Theorie des Ferromagnetismus, daß bei Berücksichtigung der Coulombschen Abstoßung der Elektronen außer dem entsprechenden wellenmechanischen Glied der Coulomb-Energie auch noch die sogenannte Austauschenergie auftritt und daß diese die Stellung der Spins zueinander bestimmt. Im Falle eines positiven Austauschintegrals sind die Spins im niedrigsten Energieterm parallel, bei negativem Austauschintegral dagegen antiparallel zueinander gestellt. Man hat daher im Falle des CuO einen negativen Wert des Austauschintegrals zwischen zwei Elektronen, die sich bei benachbarten Cu-Ionen befinden, anzu-

[1]) Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen.

nehmen[1]). Dabei ist immer nur das oberste Elektron des Cu^{++}-Ions, dem wegen der unvollkommenen Besetzung der d-Schale sein Partner zur Spinabsättigung fehlt, gemeint.

Van Vleck[2]) gibt eine Formel für die Suszeptibilität paramagnetischer Stoffe unter der Annahme eines negativen Austauschintegrals an:

$$\chi = \frac{c}{T + \Delta}. \tag{2}$$

Dabei ist Δ eine positive Größe und dem absoluten Wert des Austauschintegrals proportional. Er gewinnt diesen Ausdruck, indem er einfach in die Formel für die Suszeptibilität ferromagnetischer Körper aus der Heisenbergschen Rechnung einen negativen Wert für das Austauschintegral einsetzt (Curietemperatur $T_c \sim A < 0$).

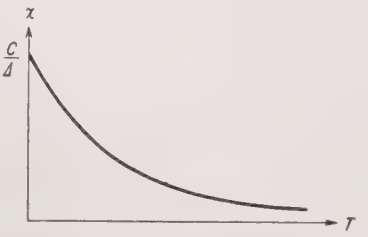

Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität nach der Curie-Weißschen Formel für negatives T_c.

Nach (2) müßte χ mit wachsender Temperatur dauernd absinken (Fig. 4); das trifft nach Fig. 1 für $CuSO_4$ und $CuCl_2$ in dem von Klemm untersuchten Temperaturgebiet in der Tat zu; für $CuBr_2$ gilt es nur noch für höhere Temperaturen und für CuO in dem untersuchten Temperaturgebiet überhaupt nicht, die Suszeptibilität sinkt vielmehr mit *abnehmender* Temperatur dauernd ab und geht anscheinend für tiefe Temperaturen gegen 0. Zur Deutung dieses Verhaltens ist also die Beziehung (2) nicht geeignet, und es ist deshalb notwendig, die Bedingungen ihrer Gültigkeit näher zu untersuchen.

Bei der Ableitung dieser Formel für die Suszeptibilität von Körpern mit $A < 0$ wird so vorgegangen, daß man dieselben Energieterme, die für Ferromagnetismus gelten, auch hier verwendet. Diese wurden in erster Näherung durch Summierung der Energien von Zuständen mit einem einzigen antiparallelen Spin, während alle anderen parallel zu einem äußeren Magnetfeld stehen, berechnet. Das kann im Falle des Antiferromagnetismus, wo viele Spins antiparallel stehen, nicht mehr als gute Näherung angesehen werden. Die Berechnung der Energie für Zustände mit mehreren zum äußeren Magnetfeld antiparallel stehenden Spins, die sich gegenseitig beeinflussen, bereitet aber erhebliche Schwierigkeiten, so daß man auf einem

[1]) Vgl. hierzu auch S. 390, — [2]) Van Vleck, The Theorie of electric and magnetic susceptibilities. Oxford, 1932.

einfacheren Wege an die antiferromagnetischen Zustände herantreten muß, und zwar durch Betrachtung der Wechselwirkungsenergie eines einzelnen Elektrons mit seinen Nachbarn.

6. Spinordnung antiferromagnetischer Kristalle im Grundzustand. Die folgende Überlegung schließt an eine von Fröhlich [1]) gegebene anschauliche Herleitung der Formeln für den Ferromagnetismus an. Fröhlich berücksichtigt nur die Wechselwirkung eines Spins mit seinen benachbarten Spins und berechnet damit die Energieterme verschieden starker Magnetisierung. Stehen N_+ Spins parallel und N_- Spins antiparallel zu einem äußeren Magnetfeld, so wird von Fröhlich angenommen, daß von den Z Nachbarn eines Spins gerade auch ZN_+/N parallel und ZN_-/N antiparallel zu einem äußeren Felde stehen. Aus den Wechselwirkungsenergien der einzelnen Elektronen mit ihren Nachbarn, die durch das Austauschintegral gegeben sind, wird die magnetische Energie des ganzen Kristalls, die vom resultierenden Spinmoment abhängt, berechnet. Damit erhält man tatsächlich die Heisenbergschen Formeln; das ist deshalb verständlich, da auch Heisenberg in seiner Mehrelektronenrechnung Vernachlässigungen macht, die darauf hinauskommen, daß nur immer die Wechselwirkung nächster Nachbarn berücksichtigt wird. Auch mit diesen Vorstellungen von Fröhlich gelangt man bei negativem Austauschintegral zu Formel (2). Die Verallgemeinerung dieser Ableitung auf Antiferromagnetismus verliert aber bei geringem magnetischen Gesamtmoment seine Berechtigung, da der antiferromagnetische Grundzustand durch das Modell, das Fröhlich benutzt, nicht richtig dargestellt wird. Nach diesem Modell müßte man annehmen, daß bei gleicher Zahl der Spins beider Richtungen ($N_+ = N_-$) die Hälfte der Umgebung eines bestimmten Spins parallel und die andere Hälfte antiparallel zu einem äußeren Feld H und damit auch zu dem betrachteten Spin stehen. Das trifft nur bei hohen Temperaturen zu, da in diesem Falle die Links- und Rechtsspins rein statistisch über das Gitter verteilt sind; bei *hohen Temperaturen* besteht also das Gesetz (2) zu Recht. Die richtige Ordnung im Grundzustand ist aber, wie gleich gezeigt werden soll, jene, in der *die ganze nächste Umgebung spinantiparallel zu der herausgegriffenen Stelle steht.* Der Beweis für diese Behauptung soll zunächst für ein kubisches Gitter geführt werden. In diesem bilden die Spins ein räumliches Schachbrett. In Fig. 5 und 6 sind Würfelebenen aus diesem Gitter dargestellt. Fig. 5a verdeutlicht die Spineinstellung, die dem hier behaupteten Grundzustand entsprechen würde. Fig. 6a zeigt ein Beispiel einer Spineinstellung, bei dem die Fröhlichsche Annahme erfüllt wäre. In den Fig. 5b und 6b

[1]) H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle. (Springer 1936.)

ist nochmals besonders die Spinordnung eines hervorgehobenen Spins mit seinen vier nächsten Nachbarn herausgezeichnet. In beiden Figuren ist die Bedingung $N_+ = N_-$ erfüllt.

In Fig. 5 sind die nächsten Nachbarn jedes Spins antiparallel gestellt. Die zweitnächsten Nachbarn sind zwar parallel, aber so weit entfernt, daß

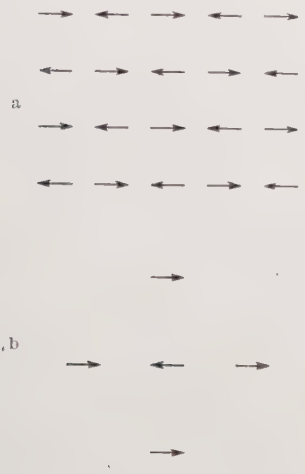

Fig. 5.

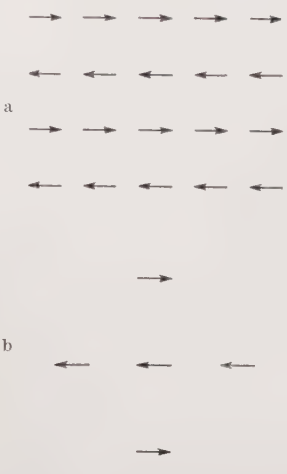

Fig. 6.

Fig. 5. Spinordnung antiferromagnetischer Stoffe im Grundzustand (Flächenmodell); nur antiparallele Nachbarn.
Fig. 6. Antiferromagnetische Spinordnung mit gleichviel parallelen und antiparallelen Nachbarn.

man deren Wechselwirkung vernachlässigen kann. In Fig. 6 sind von den nächsten Nachbarn jedes Spins ebensoviel parallel wie antiparallel.

Auf den Raum überträgt sich Fig. 5 durch geeignetes Aneinanderfügen der Würfelflächen; die parallelen Spins liegen dann auf den Flächendiagonalen (Fig. 7). Die Anordnung Fig. 6 läßt sich auf verschiedene Arten auf den Raum erweitern.

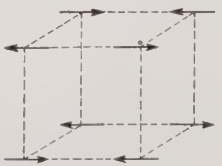

Fig. 7. Räumliche Spinanordnung mit nur antiparallelen Nachbarn.

Bei CuO bilden die Cu-Ionen kein kubisches, sondern ein stark deformiertes flächenzentriertes Gitter. Die O-Ionen schalten sich zwischen die (0, 0, 1) Ebenen des Cu-Ionen-Gitters ein, so daß Austauschwechselwirkung nur zwischen den Kupferionen derselben (0, 0, 1) Ebene möglich ist. Es reicht daher hier aus, nur Überlegungen über die flächenhafte Anordnung der Spins anzustellen; diese ergeben sich einfach durch Übertragung der Verhältnisse der Fig. 5 auf die Anordnung der Ionen im CuO-Gitter (Fig. 8). Die vier nächsten Nachbarn eines herausgegriffenen Spins bilden ein Recht-

eck, sind aber alle gleich weit von dem zentralen Spin entfernt, so daß sie alle denselben Wechselwirkungsenergiebeitrag liefern. Die zweitnächsten Nachbarn hingegen sind auch hier alle so weit entfernt, daß deren Wechselwirkung mit dem betrachteten herausgegriffenen Spin vernachlässigt werden kann.

Die magnetische Energie des Kristalls wird nun durch Summation der Wechselwirkungsenergien immer je zweier Nachbarn berechnet. Zwei solche Atome bzw. Ionen werden so wie das H_2-Molekül bei Heitler-London betrachtet. Hat man ein negatives Austauschintegral $-A$ der beiden Elektronen, so sind im tiefsten Zustand jedes Spinpaares die Elektronen antiparallel zueinander, stehen sie parallel, so hat das System eine um $2A$ größere Energie. Legt man den Nullpunkt der Energie eines Spinpaares in die Mitte zwischen diesen beiden Termen, so erhält man für die

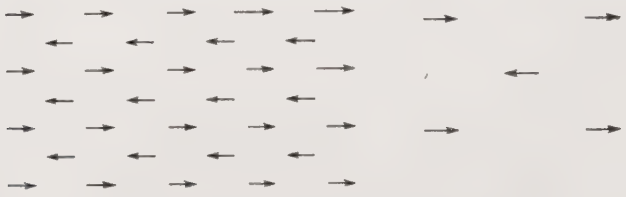

Fig. 8. Spinanordnung bei CuO.

Energie eines Grundzustands nach Fig. 5 $= AZN/2$ (N = Gesamtzahl der Gitterpunkte, Z = Zahl der nächsten Nachbarn); da nämlich jedes einzelne Elektron von Z antiparallelen Nachbarn umgeben ist, liefert es den Beitrag $-AZ$ zur Energie, N Elektronen ergeben also den Beitrag $-AZN$. Dabei wurde aber jede Wechselwirkung doppelt gezählt, so daß man durch zwei dividieren muß. Aus Fig. 6 erhielte man als Grundzustandsenergie Null, das ist höher als in Fig. 5, so daß damit nachgewiesen ist, daß nicht das Fröhlichsche Modell, sondern das Modell Fig. 5 zum richtigen Grundzustand führt.

7. *Magnetische Suszeptibilität antiferromagnetischer Stoffe bei tiefen Temperaturen.* Die Zustände geringen magnetischen Moments kann man als geringe Fehlordnung des Grundzustands auffassen, da $N_+ - N_-$ nur klein ist und daher nur wenige Spins umgepolt sind. Man kann also annehmen, daß die Umgebung eines umgepolten Spins unverändert bleibt oder gleichbedeutend damit, daß man die Wechselwirkungsenergie der Fehlstellen vernachlässigt.

Im folgenden wird nun die bisher nur auf den Grundzustand angewandte atomare Betrachtungsweise der Stellung der Spins zueinander

auch für falsch geordnete Spins weiterverfolgt und auf diese Weise der Energieterm einer Spinfehlordnungsstelle berechnet. Eigentlich müßte man hierbei berücksichtigen, daß der betrachtete umgepolte Spin analog wie bei Ferromagnetismus durch den ganzen Kristall hindurchwandern kann, wodurch bereits der zu einem fehlgeordneten Spin gehörige Fehlordnungszustand zu einem Band mit N Termen aufspalten würde. Da jedoch der Grundzustand selber ein scharf definierter Zustand bleibt, beeinflußt die Bandaufspaltung der Zustände mit umgepolten Spins nur die Größe der Entfernung zwischen Grundterm und den Fehlordnungstermen, und man kann zeigen, daß diese Bandaufspaltung nicht dazu führt, daß die Fehlordnungszustände direkt an den Grundzustand anschließen, wie das bei den Ferromagneticis notwendig aus der Theorie folgt. Bei den letzteren nämlich kann im Grundzustand (alle Spins parallel) das resultierende Gesamtspinmoment auf $2N + 1$ Arten ganzzahlig auf die Richtung eines äußeren Magnetfeldes projiziert werden, so daß der Grundzustand aller möglichen Spinmomentwerte in der Richtung des äußeren Magnetfeldes fähig ist. Man hat also eine große Vielfachheit von Termen im Grundzustand, die alle verschieden großem Spinmoment in Feldrichtung entsprechen. Gerade diese Terme des Grundzustandes mit geringerem magnetischen Moment sind aber auch dem Band der fehlgeordneten ferromagnetischen Zustände zuzuordnen, so daß man einen stetigen Anschluß der Bänder der Fehlordnungszustände an den Grundzustand fordern muß. Bekanntlich erhält man dadurch für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung einen $1 - (T/Tc)^{3/2}$ proportionalen Ausdruck. Bei Antiferromagnetismus dagegen ist der Grundzustand einfach, da das Gesamtspinmoment Null nur auf eine einzige Weise auf die Richtung des äußeren Magnetfeldes projiziert werden kann. Deshalb wird man berechtigt sein, anzunehmen, daß bei Antiferromagnetismus die Energiebänder der Zustände mit umgepolten Spins durch eine endliche Energielücke vom Grundzustand getrennt sind.

Weiterhin wird überdies noch die vereinfachende Annahme eingeführt, daß die Bandaufspaltung des einer Spinumpolung zugeordneten Fehlordnungszustandes klein ist gegen die Energielücke gegenüber dem Grundzustand. Man kann dann den Zustand mit einer Spinfehlordnungsstelle mit hinreichender Näherung als scharf betrachten und die atomare Betrachtungsweise anwenden. Man erhält dann folgendes Bild (Fig. 9).

Die Umgebung der (umgepolten) Fehlstelle wird also spinparallel zu ihr sein, da sie im Grundzustand antiparallel war (Fig. 9).

Eine Fehlstelle erhöht die Energie des Gitters um $2\,AZ$, da sich die Wechselwirkungsenergie mit einem Nachbarn gegenüber dem antiparallelen Grundzustand durch Parallelstellung um $2\,A$ erhöht. Thermisch werden nun immer gleich viel Fehlstellen der einen und der anderen Spinrichtung erzeugt; liegt aber ein äußeres Magnetfeld an dem Kristall, so wird die Richtung parallel zum Felde bevorzugt, da sie energetisch günstiger ist. Es sei nun N_1 die Zahl der Fehlstellen, an denen ein im Grundzustand zum äußeren Felde antiparalleler Spin sich unter der gemeinsamen Wirkung der thermischen Anregung und des äußeren Feldes parallel eingestellt hat und N_2 die Zahl jener Fehlstellen, an denen sich die umgekehrte Umpolung vollzogen hat. Jede Umpolung der Art 1 erhöht die Zahl der in Feldrichtung resultierenden Spins um 2, da ein im Grundzustand zum Felde antiparalleler Spin verschwunden und überdies ein zum Felde paralleler Spin neu aufgetaucht ist. Aus analogen Gründen vermindert jede Fehlstelle der Art 2 das resultierende Moment um zwei Bohrsche Magnetonen. Bei gegebenen Zahlen N_1, N_2 wird daher die Zahl der überzählig in Feldrichtung stehenden Spins

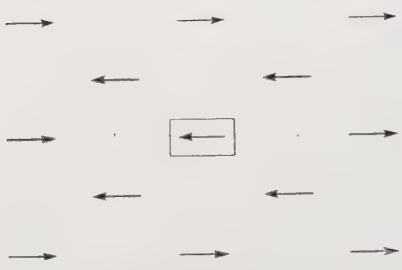

Fig. 9. Einzelner fehlgeordneter Spin.

$$M = 2\,(N_1 - N_2).$$

Jede der beiden Arten der Fehlstellen erhöht die Energie des Kristalls um $2\,AZ$ gegenüber dem Grundzustand, alle zusammen erhöhen daher die Energie um $2\,AZ\,(N_1 + N_2)$. Die M in Feldrichtung resultierenden Spins vermindern in Anwesenheit eines äußeren Feldes H die Gesamtenergie um $\mu H M$, daher wird die Gesamtenergie abgesehen von der hier unwesentlichen Grundzustandsenergie

$$\begin{aligned} E\,(N_1, N_2) &= 2\,A\,Z\,(N_1 + N_2) - \mu H\,2\,(N_1 - N_2) \\ &= 2\,N_1\,(AZ - \mu H) + 2\,N_2\,(AZ + \mu H). \end{aligned} \tag{3}$$

Der Voraussetzung entsprechend gilt (3) nur für tiefe Temperaturen, da ja nur wenige Fehlstellen existieren sollen. In diesem Geltungsbereich soll nunmehr die magnetische Suszeptibilität χ in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden. Das statistische Gewicht eines Zustandes mit N_1 feldparallelen und N_2 feldantiparallelen Fehlstellen ist gleich der Anzahl der Möglichkeiten, zwei Sorten von Elementen auf N Plätze zu verteilen. N_1 allein auf N Plätze zu verteilen, ist auf $\binom{N}{N_1}$ Arten möglich;

für jede bestimmte Verteilung der ersten Sorte ist die Verteilung der zweiten Sorte auf die verbleibenden $N - N_1$ freien Plätze auf $\binom{N-N_1}{N_2}$ Arten möglich, daher ist das statistische Gewicht zusammen

$$\binom{N}{N_1} \cdot \binom{N-N_1}{N_2} = \frac{N!}{N_1!\quad (N-N_1-N_2)!}.$$

Das Boltzmann-Gesetz ergibt somit für die Wahrscheinlichkeit W eines Zustandes nach (3)

$$W = \frac{N!}{N_1!\quad (N-N_1-N_2)!} \cdot e^{-\frac{2N_1(AZ-\mu H)+2N_2(AZ+\mu H)}{kT}}. \qquad (4)$$

Es sind nun die mittleren Werte von N_1 und N_2 bei der Temperatur T und einem äußeren Feld H festzustellen, um die Anzahl der resultierenden Spins kennenzulernen; statt dessen aber kann man wegen der großen Anzahl von Zuständen die Werte von N_1 und N_2 mit maximaler Wahrscheinlichkeit bestimmen. Wendet man noch für die Logarithmen der Fakultäten die Stirlingsche Formel an, so ergibt sich durch Nullsetzen der partiellen Differentialquotienten von $\ln W$ nach N_1 und N_2

$$\frac{N_1}{N-N_1-N_2} = e^{-2\frac{AZ-\mu H}{kT}},$$

$$\frac{N_2}{N-N_1-N_2} = e^{-2\frac{AZ+\mu H}{kT}}.$$

Die voraussetzungsgemäß kleinen Zahlen der Fehlstellen N_1 und N_2 kann man gegen die Gesamtzahl N der Gitterpunkte vernachlässigen, dann erhält man für den wahrscheinlichsten und damit auch den mittleren Wert von M

$$M = 2(N_1 - N_2) = 2Ne^{\frac{-2AZ}{kT}}\left(e^{\frac{2\mu H}{kT}} - e^{\frac{-2\mu H}{kT}}\right) = 4Ne^{\frac{-2AZ}{kT}} \operatorname{Sin} 2\frac{\mu H}{kT}.$$

Die Suszeptibilität ergibt sich daraus zu

$$\chi = \mu \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}H} = \frac{8N\mu^2}{kT} e^{\frac{-2AZ}{kT}} \operatorname{Cos} 2\frac{\mu H}{kT}. \qquad (5)$$

Vor der Diskussion dieser Formel ist nochmals darauf hinzuweisen, daß bei dieser Ableitung die Fehlstellen des antiferromagnetischen Grundzustandes so wenig zahlreich angenommen wurden, daß sie nicht benachbart auftreten. In Wirklichkeit werden sich aber gerade die Nachbarn einer Fehlstelle leichter umpolen können, da sie nur mehr gegen $Z - 1$ antiparallele Spins die Austauschenergie überwinden müssen, aber aus der

Wechselwirkung mit der bereits umgepolten Fehlstelle durch Antiparallelstellen Energie gewinnen. Die Berücksichtigung des Auftretens derartiger Fehlstellenkomplexe[1]) würde, wie aus (5) ersichtlich ist, wegen des Faktors $e^{\frac{2AZ}{kT}}$ im Sinne einer Erhöhung der Suszeptibilität wirken.

Eine andere Vernachlässigung, die noch erörtert werden soll, besteht darin, daß bei der Ableitung von der Wechselwirkung des Spinmoments mit dem Bahnmoment des Elektrons abgesehen wurde. Die durch den Kristall-Starkeffekt energetisch aufgespaltenen Bahnmomentvektoren sind in durch die Kristallachsen bevorzugten Richtungen eingefroren: dadurch aber wiederum ergeben sich auch für die Spinvektoren, wenn man deren Wechselwirkung mit dem Bahnmoment berücksichtigt, energetisch tiefste und damit ausgezeichnete Richtungen. Liegt ein äußeres Feld in einer beliebigen Richtung am Kristall, so stellen sich die Spins in eine Gleichgewichtslage zwischen der Wirkung des äußeren Feldes und der des Bahnmoments ein. Die hier abgeleitete Formel gilt daher (von den anderen Vernachlässigungen abgesehen) zunächst nur, wenn die Richtung des äußeren Magnetfeldes mit der ohne äußeres Feld bestehenden, durch die Wechselwirkung mit dem Bahnmoment energetisch günstigen Richtung der Spins zusammenfällt.

Aus der Feinstruktur der Spektrallinien läßt sich die Größe der Wechselwirkungsenergie Spin-Bahn in der Größenordnung von 10^{-16} erg abschätzen. Die magnetische Energie des äußeren Feldes ist, wenn ein Spin pro Cu-Ion wirksam ist, $\mu H \approx 10^{-20} H$ erg. Wäre die gemeinsame Drehung aller Spins gegen die kristallographische Vorzugsrichtung unter der Wirkung eines quer zu dieser Richtung angreifenden Feldes möglich, so würden diese Drehungen, wie bei den gemeinsamen Drehprozessen der Spins in den Ferromagnetica, bei $\mu H \approx 10^{-16}$ erg, also bei 10^4 Ø, stattfinden. Bei den Antiferromagnetica im Grundzustand ist jedoch die resultierende Drehwirkung eines senkrecht zur spontanen Spineinstellung stehenden äußeren Feldes auf die Gesamtheit der Spins exakt gleich Null. Wenn hier ein Herausdrehen der Spins aus der Vorzugsrichtung stattfindet, müssen sich alle Spins *gegeneinander* drehen, also z. B. müssen sich die positiven Pole aller Spinmomente etwas in die Feldrichtung eindrehen (Fig. 10). Das hat zur Folge, daß bei etwaigen Drehprozessen nicht nur gegen die Kristall-

[1]) Vgl. dazu bei atomaren Fehlordnungen in Kristallen: W. L. Bragg u. J. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 699 1934; H. A. Bethe, ebenda (A) **155**, 552, 1935; R. Peierls, ebenda (A) **154**, 207, 1936.

orientierungsenergie, sondern vor allem gegen die Austauschenergie der Spins Arbeit zu leisten wäre, und da die Austauschenergie pro Spin von der Größenordnung kT_c ($T_c = \frac{2AZ}{k}$ = antiferromagnetische Curietemperatur, vgl. Abschnitt 8) ist, kann für alle antiferromagnetischen Stoffe, für die $T_c \gtrsim 10^0$ K, kT_c also $\gtrsim 10^{-15}$ erg ist, bei den erreichbaren Feldstärken von einer solchen Verdrehung noch gar keine Rede sein[1]). Auch gemeinsame gleiche Drehungen aller Spins eines Bereiches von der Größenordnung der Weißschen Bezirke aus den kristallographisch bevorzugten Richtungen, bei denen die Spins zueinander parallel bleiben, können ausgeschlossen

Fig. 10. Verdrehung geordneter Spins in antiferromagnetischen Stoffen mit kristallischer Vorzugsrichtung beim Anlegen eines Querfeldes.

werden, da auch dazu die Feldenergie zu gering ist und von der thermischen Energie nur kT auf den Freiheitsgrad der Drehung des gesamten Spinsystems entfällt.

Man darf also für alle diese antiferromagnetischen Substanzen annehmen, daß magnetische Drehprozesse praktisch nicht in Frage kommen; die senkrechte Feldkomponente bleibt überhaupt wirkungslos, und es ist nur der Einfluß der in Spinrichtung wirkenden Komponente zu berücksichtigen[2]).

Bei CuO kann man annehmen, daß wegen der ebenen Anordnung der in Betracht kommenden Cu-Ionen sowie der erheblichen Ungleichheit der Seiten des elementaren Rechtecks (Fig. 8b) die Spins alle in derselben Richtung parallel und antiparallel gebunden sind. In polykristallinem Material sind nun alle Spinvorzugsrichtungen der antiferromagnetischen Elementarbereiche gleichmäßig vorhanden. Mittelt man über alle möglichen Stellungen zwischen äußerem Feld und Vorzugsrichtung und bedenkt, daß bis zu den tiefsten Temperaturen $\mu H \ll kT$, so erhält man

$$\chi = \frac{4N\mu^2}{kT} e^{-\frac{2AZ}{kT}}. \tag{6}$$

---

[1]) Die interessante Frage, ob z. B. bei $CuSO_4$, das offenbar einen Curiepunkt $< 10^0$ K besitzt, derartige adiabatische Suszeptibilitäten bei $T \sim 0^0$ K eine Rolle spielen, kann hier noch nicht erörtert werden. — [2]) Die obigen Überlegungen verdanke ich einer Diskussion mit Herrn Prof. W. Schottky. Vgl. auch W. Schottky, Phys. ZS. **23**, 448, 1922.

8. Diskussion und Anwendung der Formel für die Suszeptibilität. Bei der vorstehenden Berechnung sind also die Drehprozesse der Spins vernachlässigt; die hierfür notwendige Bedingung $\mu H \ll AZ$ ist bei dem vorliegenden Beobachtungsmaterial weitgehend erfüllt. Ferner kann, wie bemerkt, $\mu H \ll kT$ angenommen werden. Dann wird bei allen Temperaturen die Suszeptibilität χ von der Feldstärke unabhängig [Formel (6)]. Da im folgenden der Gesamtverlauf des Temperaturganges der Suszeptibilität diskutiert werden soll, ist es zweckmäßig, auch Formel (2) auf eine Form zu bringen, die die numerische Bedeutung der auftretenden Konstanten erkennen läßt. Wie schon früher erwähnt, schließen die gegebenen Überlegungen über die Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen an eine vereinfachte Ableitung des Curie-Weißschen Gesetzes von Fröhlich an. Die für $2AZ \ll kT$ zu gewinnende Formel der Suszeptibilität für hohe Temperaturen lautet dann:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{k} \cdot \frac{1}{T + \frac{2AZ}{k}} \cdot {}^{1)} \qquad (7)$$

Mit den Formeln (6) und (7) sind nun für die nichtmetallischen Ionenverbindungen mit $\mu \neq 0$ und negativem Austauschintegral die theoretischen Grenzgesetze für den Gang der paramagnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur für sehr hohe Temperaturen ($kT \gg 2AZ$) und sehr tiefe Temperaturen ($kT \ll 2AZ$) als gegeben zu betrachten. Dabei ist noch zu beachten, daß in Formel (6) der Faktor der Mittelbildung über alle Richtungen des Feldes zur ausgezeichneten Spinrichtung eingeht. Dieser ist nun für verschiedene Gittertypen je nach der Lage der bevorzugten Spinrichtung verschieden groß, doch sicherlich ist der in (6) eingehende Mittelungsfaktor der kleinstmögliche, da nur eine einzige solche bevorzugte Spinrichtung angenommen wurde, was für die Mittelbildung der ungünstigste anisotrope Fall ist, während im allgemeinen mehrere solcher Richtungen vorhanden sein werden. Allerdings ist Formel (7) dagegen unter der Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung abgeleitet, so daß sie nur bis auf einen Faktor < 1 gilt, der den mittleren Winkel zwischen Spin- und Feldrichtung berücksichtigt. In beiden Grenzgesetzen tritt die Größe $2AZ/k$ als Parameter auf. Diese Größe hat die Dimension einer Temperatur

---

[1]) Bei Fröhlich heißt es $\frac{N\mu^2}{k} \cdot \frac{1}{T + \frac{2A}{k}}$, doch scheint da ein Fehler in der Abzählung der Wechselwirkungen vorzuliegen.

und kann in Analogie zu den ferromagnetischen Begriffen als Curietemperatur T_c der Antiferromagnetica bezeichnet werden.

$$T_c = \frac{2AZ}{k}.$$

Denn, wie bei den ferromagnetischen Substanzen, herrscht auch bei den antiferromagnetischen für $T \ll T_c$ weitgehende Ordnung in der Spineinstellung, für $T \gg T_c$ dagegen völlige Unordnung. Über das Verhalten der antiferromagnetischen Substanzen bei der Temperatur T_c selbst wird sich erst dann etwas Genaueres sagen lassen, wenn außer den Grenzgesetzen auch die — wesentlich komplizierteren — Gesetze im Übergangsgebiet bekannt sind.

Qualitativ erkennt man aber bereits aus den Formeln (6) und (7) folgendes: Für $T = 0$ und $T = \infty$ hat χ den Wert Null. Von $T = 0$ steigt χ, zunächst nach dem Grenzgesetz (6), mit der Temperatur in derselben Weise an wie alle Größen, die von der Überwindung einer endlichen Aktivierungsenergie abhängen, nämlich in einer mit der Steigung Null beginnenden und dann rasch zunehmend steiler werdenden Kurve. Andererseits steigt, von hohen Temperaturen kommend, χ mit abnehmender Temperatur wie $\frac{1}{T + T_c}$, also in einer auf der T-Achse um T_c nach links verschobenen Hyperbel an (Fig. 11a, gestrichelte Kurve). Durch Zusammensetzen der beiden Kurvenstücke bis zu ihrem Schnittpunkt erhält man eine erste Annäherung für das wirkliche Verhalten. Die wahre Kurve wird Abweichungen von dieser Annäherungskurve in der Art zeigen, daß bei Annäherung an den Schnittpunkt von der Hochtemperaturseite aus die Suszeptibilität wegen der noch vorhandenen antiparallelen Ordnungstendenz kleiner als nach dem Grenzgesetz (7), im Gebiet der Formel (6) dagegen, wegen der sich selbst steigernden Wirkung (leichtere Umpolbarkeit der Nachbarschaft einer Fehlstelle, vgl. S. 383 ff) einer beginnenden Unordnung größer als nach (6) sein wird. Man erhält so qualitativ die Darstellung der Fig. 11a (ausgezogene Kurve). Je kleiner die Curietemperatur ist, um so steiler erfolgt nach (6) der Anstieg mit der Temperatur vom Nullpunkt aus und bei um so niedrigeren Temperaturen wird bereits der Geltungsbereich von (7) beginnen, da schon mit geringeren thermischen Energien wegen des kleineren Austauschintegrals die antiferromagnetische Ordnung aufgelöst wird. Den Unterschied im Verlauf der Suszeptibilität bei großer (*a*) und kleiner (*b*) Curietemperatur zeigt Fig. 11a und 11b.

Aus den Kurven ist auch ersichtlich, daß die Höhe des Maximums der Suszeptibilität von der Curietemperatur abhängig ist, da bei großem T_c die Tieftemperaturkurve nur flach ansteigt, die Hochtemperaturkurve dagegen weit nach links rückt, so daß der Schnittpunkt der beiden sehr tief liegt. Analoges gilt für kleine Curietemperaturen, bei denen der Schnittpunkt wiederum sehr hoch liegt, die Suszeptibilität also sehr große Werte annimmt.

Vor der Diskussion der experimentellen Ergebnisse sei noch darauf hingewiesen, daß eine durch das Produkt $\chi \cdot T$ bestimmte Größe, die als effektive Magnetonenzahl ($\mu_{eff} = 2{,}84 \cdot \sqrt{\chi_{Mol} \cdot T}$) bezeichnet wird, für die

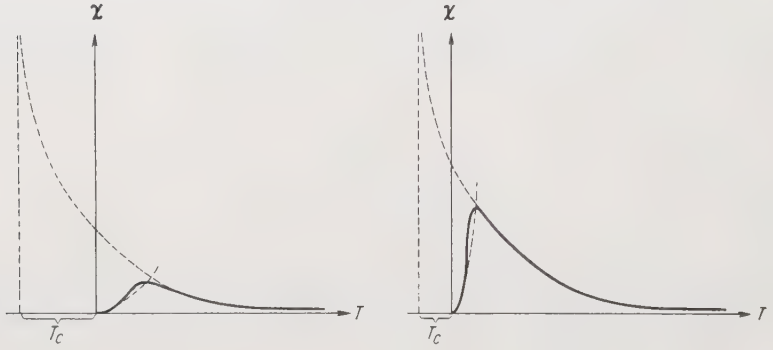

Fig. 11a. Fig. 11b.

Fig. 11. a) χ (T)-Kurve bei großem negativen Austauschintegral.
b) χ (T)-Kurve bei kleinem negativen Austauschintegral.

Diskussion des magnetischen Verhaltens der hier betrachteten Substanzen eine sehr anschauliche Bedeutung besitzt. Wie die Formeln (6) und (7) zeigen, kann μ_{eff} als Maß für die freie Einstellbarkeit der Spins in einem Magnetfeld aufgefaßt werden; bei tieferen Temperaturen gibt μ_{eff} die Zahl der magnetisch freien Spins pro Ion an und geht bei hohen Temperaturen gegen das Spinmoment des freien Ions.

Im Vergleich mit den experimentellen $\chi(T)$-Bestimmungen findet so der beobachtete Temperaturgang der Suszeptibilität des CuO und des $CuBr_2$ (Fig. 2) seine Erklärung. Insbesondere erkennt man bei $CuBr_2$ außer dem Anstieg bei kleinen T den Abfall von χ bei höheren Temperaturen nach Formel (7). Die Messungen an den beiden Substanzen liegen aber gerade in dem Temperaturgebiet des Übergangs des Geltungsbereichs der beiden Gesetze, so daß man keine genaue Aussage über die Größe der Konstanten machen kann. Immerhin zeigt sich aber, daß CuO die höhere Curietemperatur besitzen muß, da das Maximum seiner Suszeptibilität bei größeren Temperaturen als bei $CuBr_2$ liegt.

Bis zu sehr tiefen Temperaturen liegen Suszeptibilitätsuntersuchungen am $CuCl_2$ vor[1]) (Fig. 12). Bei Temperaturen $> 200^0$ K gehorcht die Suszeptibilität gut dem Temperaturgang

$$\chi = \frac{N\mu^2}{k} \frac{1}{T + 93}.$$

Allerdings ist die Formel nur bis auf einen Faktor gültig, da die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt wurde. Wohl aber bleibt das Produkt $\chi\,(T + 93)$ bei Temperaturen größer als 200^0 K konstant; daraus bestimmt sich μ zu etwas mehr als ein Bohrsches Magneton. Klemm vermutet deshalb, daß bei hohen Temperaturen das Bahnmoment aus seiner Kristallbindung befreit wird und zum Magnetismus beitragen kann[2]). Bei 70^0 K durchläuft die Suszeptibilität ein recht scharfes Maximum, um dann in einer experimentell wohl noch nicht ganz exakt sichergestellten Weise abzusinken. Insbesondere liegen die Tieftemperaturmessungen in ihren Temperaturintervallen zu dicht beieinander, als daß man aus dem Temperaturgang nach Formel (6) die Curietemperatur bestimmen könnte, da eine geringe Streuung dann schon eine große Ungenauigkeit in der Tangentenrichtung der χ-Kurve ausmacht. Mit besserer Annäherung läßt sich T_c wohl aus dem Absolutwert von χ bei den tiefsten Meßtemperaturen bestimmen; man findet:

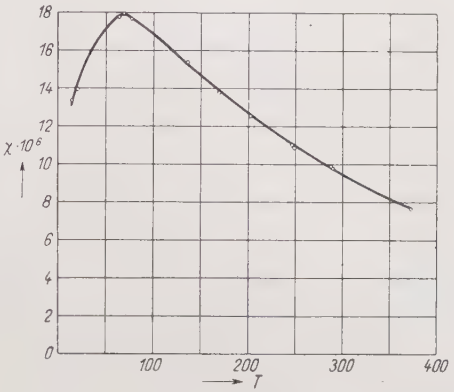

Fig. 12. $\chi\,(T)$ von $CuCl_2$ (nach W. J. de Haas und C. J. Gorter).

$$T_c = \frac{2AZ}{k} = T \ln \frac{4N\mu^2}{\chi \cdot T \cdot k} \approx 87^0 K.$$

Die Anwendung der Formel (6) ist zwar nicht ganz berechtigt, da bei $CuCl_2$ nicht feststeht, ob auch hier wie beim CuO nur *eine* kristallographisch bevorzugte Spinrichtung besteht. Dazu müßte man die Kristallstruktur kennen, die aber anscheinend nicht bekannt ist. Immerhin geht aber dieser

[1]) W. J. de Haas u. C. J. Gorter, Comm. Leiden 215a, 1931. — [2]) Es besteht hier noch die Frage, wie bei $T \gg T_c$ das Bahnmoment das Spinmoment beeinflußt und wieweit freie Einstellungsmöglichkeit des Bahnmoments anzunehmen ist.

unbekannte Faktor nur unter dem Logarithmus ein und wirkt sich daher nicht allzu stark aus. Die Übereinstimmung der Curietemperatur aus der Hoch- und aus der Tieftemperaturformel kann auch als Bestätigung der zur Herleitung von Gleichung (6) gemachten Annahmen gelten.

Bei $CuSO_4$[1]) wurde über 14° K noch kein Maximum der Suszeptibilität festgestellt. Die Messungen bei hohen Temperaturen weisen zwar auf einen Curiepunkt von 77,5° K hin, doch scheint hier das Bahnmoment wesentlich beteiligt zu sein, das einen höheren Curiepunkt als der Spin hat. Das kann man auch aus dem Verhalten bei tiefen Temperaturen schließen, das auf einen viel tieferen Curiepunkt hinweist, so daß man annehmen kann, daß dann das Bahnmoment bereits eingefroren ist, das Spinmoment jedoch noch wesentlich frei ist und damit für diesen tieferen Curiepunkt verantwortlich ist.

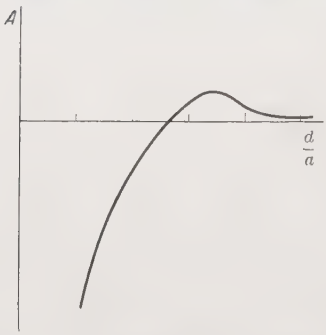

Fig. 13. Abhängigkeit des Austauschintegrals vom Verhältnis des Gitterabstandes zum Schalenradius (nach H Bethe).
Fig. 13 ist entnommen aus Geiger Scheel: Handb. d. Phys. 24/2, S. 597.

In Fig. 1 wurde das für die Freiheit des Spins im wesentlichen maßgebende Produkt $\chi_{Mol} \cdot T$ [vgl. Formel (6) und (7)] gegen die Temperatur aufgetragen. Das stetige Wachsen der Spinfreiheit der Elektronen von CuO über $CuBr_2$ und $CuCl_2$ zu $CuSO_4$ erklärt sich nun durch Kleinerwerden des Absolutbetrages des Austauschintegrals zwischen benachbarten Cu-Ionen in diesen Verbindungen. Es ist zwar bei der bestehenden Unkenntnis über die Gitterstrukturen eines Teils dieser Verbindungen wohl noch kaum möglich, diesen *Gang* des Austauschintegrals theoretisch exakt zu begründen; doch kann man plausibel machen, daß es möglich ist, tatsächlich die erwartete *Größenordnung* des Austauschintegrals zwischen den Cu^{++}-Ionen zu erhalten.

Bethe[2]) gibt in seinem Handbuchartikel eine qualitative Diskussion der Größe des Austauschintegrals in Abhängigkeit vom Gitterabstand d und mittleren Bahnradius a des in Betracht kommenden Elektrons (Fig. 13) Die ferromagnetischen Elemente liegen in der Gegend des Maximums der Kurve, bei ihnen ist für das magnetische Verhalten ein Elektron der unabgeschlossenen d-Schale verantwortlich, also dasselbe wie bei Cu^{++}. Während bei Fe, Ni, Co außerhalb der unabgeschlossenen d-Schale noch die s-Elek-

[1]) W. J. de Haas u. C. J. Gorter, Comm. Leiden 215a, 1931. — [2]) Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. 24/2, 2. Aufl., S. 594.

tronen vorhanden sind, fehlen diese bei Cu^{++}, so daß es verständlich wird, daß der Bahnradius a bei Cu^{++} gegen die ferromagnetischen Elemente etwas aufweitet. Auf diese Weise fallen die Verhältnisse bei Cu^{++} in CuO in Fig. 8 weiter nach links; man erhält ein negatives Austauschintegral, aber von kleinem Absolutwert.

In Übereinstimmung mit den Betheschen Überlegungen und der hier entwickelten Bedeutung des Austauschintegrals stehen Suszeptibilitätsmessungen an homologen Verbindungen des zweiwertigen Mangans von Klemm[1]). Die Untersuchungen zeigen, daß das μ_{eff} von MnO über MnS bis MnSe steigt und bei MnTe wieder abfällt. Die ersten drei Verbindungen kristallisieren alle im NaCl-Typ, die Gitterkonstante steigt aber vom Oxyd zum Selenid, wie auch Klemm feststellt. Nach Fig. 13 bedeutet das, daß der Absolutwert des negativen Austauschintegrals in dieser Reihenfolge abnimmt, nach Formel (6) daher μ_{eff} steigen muß. Das Absinken bei MnTe wiederum findet seine Erklärung später bei der Untersuchung des Einflusses des Anions.

Zusammenfassend ist also aus den magnetischen Erscheinungen zu folgern, daß sich die Elektronen des Cu^{++} nicht metallisch, sondern mehr wie bei einem freien Ion verhalten und nur eine schwache, aber für die magnetischen Erscheinungen wesentliche Wechselwirkung der Elektronen bei benachbarten Cu^{++}-Ionen stattfindet.

III. Leitfähigkeitstheorie des Kupferoxyds.

Der für das magnetische Verhalten maßgebende Elementarvorgang besteht nach den vorangehenden Erörterungen in der Umpolung je eines Elektronenspins in der d-Schale des Cu^{++}-Ions. Dabei bleibt die Zahl der Elektronen jedes Ions ungeändert, der ganze Elementarvorgang spielt sich im wesentlichen innerhalb der Elektronenhülle eines einzelnen Ions ab und greift nur mit schwachen Auswirkungen, die für den Wert des Austauschintegrals A bestimmend sind, auf die nächstbenachbarten Ionen über.

Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit müssen dagegen Elektronenbewegungen ins Auge gefaßt werden, die, in zunächst unbekannten Elementarprozessen, elektrische Ladungen durch das ganze Gitter hindurchtransportieren. Eines wird man aus der Betrachtung der Eigenschaften anderer zweiwertiger Ionenverbindungen schließen dürfen; es wird

[1]) H. Haraldsen u. W. Klemm, ZS. f. anorg. u. allgem. Chem. **220**, 183, 1934.

sich nicht um die Elektronen der Anionenhüllen handeln, sondern wiederum um die Elektronen der abgeschlossenen d-Schale der Cu^{++}-Ionen (s. Teil IV).

9. Bedingungen für die Gültigkeit der Einelektronennäherung. Es liegt nun zunächst nahe, den Elektronenübergang zwischen den periodisch angeordneten Cu^{++}-Ionen des CuO-Gitters ebenso zu behandeln wie den Elektronenübergang zwischen den Atomen eines Metallgitters. Im Metall wird bekanntlich so gerechnet, als ob ein einziges Elektron sich durch eine Reihe gleicher Potentialmulden durchbewegte: die Lösung der Schrödinger-Gleichung dieses Einelektronenproblems führt zu den bekannten, den ganzen Kristall ungestört[1]) durchlaufenden Elektronenwellen.

Die korpuskulare Deutung dieser Art von Elektronenbewegung stößt auf eine Schwierigkeit, die für das CuO-Problem besondere Bedeutung gewinnt und deshalb hier erörtert werden muß. Nach einer von Wigner und Seitz[2]) gegebenen Diskussion wird bei der Wahl der Potentialmulden, die die potentielle Energie des herausgegriffenen Elektrons in der Schrödinger-Gleichung bestimmen, mit einer solchen Verteilung der Ladungen aller übrigen Elektronen gerechnet, daß das herausgegriffene Elektron an dem Gitterpunkt, an dem es sich gerade aufhält, das Potential eines einfach geladenen Atomrumpfes vorfindet, während gleichzeitig alle gerade nicht von dem Aufelektron besetzten Gitterpunkte neutral sind. Das ist nur möglich, wenn das Aufelektron durch seine abstoßende Wirkung jeweils das eigentlich zu dem betreffenden Atom gehörende Elektron wegdrängt und um sich herum eine elektronenarme Zone erzeugt. Als Abstoßungskraft kommt hierbei hauptsächlich die Coulombsche Abstoßung zweier Elektronen in Frage. Daneben existiert nach Wigner und Seitz zwischen zwei Elektronen mit parallel gerichtetem Spin noch eine Austauschabstoßung, die unterhalb etwa 10^{-8} cm Abstand sehr große Werte annimmt, während eine solche Abstoßung bei einem Elektronenpaar mit antiparallelem Spin fehlt.

Die Potentialbedingungen, die ein in metallischen Leitern *fortbewegtes Leitungs*-Elektron[3]) vorfindet und die das Blochsche periodische Potential seiner Schrödinger-Gleichung bestimmen, hat man sich also dadurch verwirklicht zu denken, daß in dem Bereich der Gitterzelle, wo sich das Aufelektron gerade aufhält, das dort normalerweise vorhandene Valenzelektron durch das Aufelektron an den entgegengesetzten Rand des Atom-

[1]) Abgesehen von den Zusammenstößen mit den Schallquanten, die als Streuung der Wellen an den Verdichtungen des Gitters aufgefaßt werden können, welche durch die Wärmebewegung hervorgerufen werden. — [2]) E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. **43**, 804, 1933. — [3]) Also nicht eines, daß bloß mit einem anderen den Platz tauscht.

rumpfes weggedrängt ist, also dem Aufelektron *beliebig leicht ausweicht*, um dann nach dem Durchgang des Aufelektrons durch die Gitterzelle ebenso leicht und schnell seinen natürlichen Platz wieder einzunehmen[1]).

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei der Einelektronennäherung der Metalle die Wechselwirkungen der Elektronen nicht vernachlässigt sind, wohl aber in dieser sehr speziellen Form berücksichtigt werden. Vor einer Anwendung der Einelektronennäherung, die bei Metallen zu vielen Erfolgen geführt hat, auf Ionenkristalle ist es deshalb notwendig, die Annahmen des Näherungsansatzes, wie sie gerade auseinandergesetzt wurden, auch für Ionenkristalle zu prüfen.

Im vorigen Abschnitt II ist gezeigt worden, daß im CuO die Austauschwahrscheinlichkeit der Elektronen benachbarter Cu^{++}-Ionen wegen eines hohen Potentialwalls um die Kationen herum sehr gering ist, so daß die Elektronen als ziemlich fest an ihre Ionen gebunden angesehen werden können. Will man eine Einelektronennäherung auch für den Ionenkristall ansetzen, so ist die erste Aufgabe, das Potential, das ein Elektron bei seiner Wanderung durch das Gitter antrifft, in summarischer Berücksichtigung der Wirkung der anderen Elektronen kennenzulernen. Greift man wieder ein Aufelektron an einem bestimmten Cu^{++}-Ion heraus, so hat man dadurch das Cu^{++}-Ion in einen Cu^{3+}-Rumpf und das Aufelektron aufgespalten. In der unmittelbaren Umgebung des herausgegriffenen Cu^{++}-Ions befindet sich also das Aufelektron in dem Potentialfelde eines Cu^{3+}-Ions. Im metallischen Cu befindet sich dagegen das Aufelektron immer im Potential eines Cu^{+}-Ions. Der Unterschied zwischen Cu und CuO soll erst einmal qualitativ an den freien Cu^{+}- und Cu^{3+}-Ionen klargemacht werden (Fig. 14).

---

[1]) Der Gedanke, daß die Bedingung für das Auftreten rein periodischer Gitterpotentiale und damit überhaupt für die Anwendbarkeit der Energiebandvorstellung als Bedingung eines hinreichend leichten gegenseitigen Ausweichens der Elektronen formuliert werden kann, wurde in gemeinsamer Diskussion mit W. Schottky festgestellt. In einer interessanten Arbeit von J. de Boer und E. J. W. Verwey (Proc. Phys. Soc. **45**, 59, 1937) ist die ungehemmte Wiederaufladung eines eben von einem Leitungselektron verlassenen Ions als (einzige) Bedingung für das Auftreten metallischer Leitung in Verbindungen von Metallionen mit unabgeschlossenen *d*-Schalen bezeichnet worden. Nach den obigen Ausführungen ist diese Bedingung noch nicht hinreichend; sie würde im Falle des CuO nur die spontane Wiederauffüllung (Cu^{++} statt Cu^{3+}) des durch das Fortwandern des Aufelektrons gebildeten Elektronendefekts sicherstellen, jedoch die Bildung von Cu^{+}- statt Cu^{++}-Ionen am Ort des abgewanderten Aufelektrons nicht verhindern. Diesem Vorgang würde weder ein gleiches Schrödingerpotential der Ausgangsmulde mit den übrigen Gittermulden entsprechen, noch wäre er ohne Energieaufwand durchführbar.

Der Energieterm des Valenzelektrons im metallischen Cu liegt sehr hoch, so daß die Potentialränder in dem Energiegebiet oberhalb der Eigenenergie des Elektrons nur ganz flach sind. Das hat zur Folge, daß das Elektron leicht die Potentialmulde verlassen kann, da der Tunneleffekt sehr groß sein wird. Die Ladungsdichte ist auch noch in kernfernen Gebieten beträchtlich. Kommt ein weiteres Elektron hinzu, so kann deshalb das bereits vorhandene leicht von diesem aus der Mulde verdrängt werden, da es nur eine geringe Potentialschwelle zu überwinden hat. Im Falle der Cu^{3+}-Mulden liegt jedoch der Energieterm des Elektrons sehr tief, wie die III. Ionisierungsspannung 29,5 e-Volt des freien Cu^{++}-Ions zeigt. Relativ zu dieser tiefen Lage der Energie sind nun die Potentialränder sehr hoch, und wollte das Elektron das Ion verlassen, so hätte es eine Potentialschwelle von der Größenordnung der Ionisierungsspannung zu überwinden. Die Ladungsverteilung ordnet sich eng um den Kern an und wird in den Gebieten, in denen die potentielle Energie größer als die Gesamtenergie des Elektrons ist, viel schneller exponentiell abfallen als beim Cu^{+}, da der Unterschied $E - E_{pot}$ noch stärker negativ ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron aus der Mulde heraus gelangen kann, ist nur sehr gering in Übereinstimmung mit den magnetischen Erscheinungen, aus denen zu schließen ist, daß die Elektronen bei verschiedenen Cu-Ionen nur in schwacher Wechselwirkung miteinander stehen. Kommt nun ein anderes Elektron hinzu, so wird das eine das andere fast nie aus der Mulde verdrängen können, da eben die Potentialschwelle, die zu überwinden ist, sehr hoch ist. Die Elektronen werden zum Unterschied vom Metall im Ionenkristall bei Bildung polarer Zustände[1]) sozusagen eng aneinandergepreßt, so daß die potentielle Energie ihrer Abstoßung e^2/r beträchtliche Werte erreichen wird. Ein herausgegriffenes Aufelektron wird daher auf seiner Wanderung durch das Gitter nicht ein periodisches Cu^{3+}-Potential antreffen, wie in Analogie mit dem Metall zu fordern wäre, sondern nur bei dem Cu^{++}-Ion, von dem es ursprünglich ausgegangen ist, ein Cu^{3+} zurücklassen, bei den weiteren

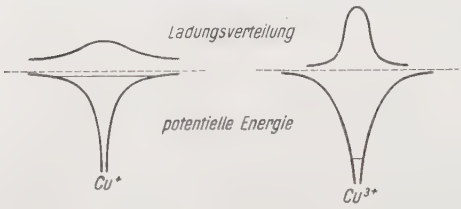

Fig. 14. Potentielle Energie und Ladungsverteilung eines Elektrons in einem Cu^{+}- u. einem Cu^{3+}-Ion.

[1]) Unter polaren Zuständen werden in der Literatur solche verstanden, bei denen einzelne Atome oder Ionen ein zusätzliches Elektron besitzen bzw. eines weniger haben. Dementsprechend werden auch die Begriffe Zweier und Lücke verwendet.

Cu-Ionen aber ein Potential, das durch die feste Bindung der dort vorhandenen Elektronen an den Atomrumpf bedingt ist, also einfach das Potential von Cu^{++}-Ionen. Darüber überlagert sich noch die Coulombsche Anziehung der Lücke, so daß die in die Einelektronennäherung eingehende potentielle Energie ungefähr die Form wie in Fig. 15 hat.

Vor einer näheren Betrachtung des entworfenen Einelektronenproblems sei noch die frühere Stellungnahme verschiedener Autoren zu den hier auftauchenden Fragen kurz erörtert. Bethe[1]) weist darauf hin, daß in der Behandlung der Elektronen eines Kristalls als Mehrelektronenproblem erst die explizite Einführung polarer Zustände zu einer Theorie der Leitfähigkeit führen kann und erörtert die Lage der hierfür maßgebenden Energieterme an einem Zweimuldenproblem. Während im Blochschen Modell bereits im tiefsten Zustand beide Elektronen in einer Mulde sein können,

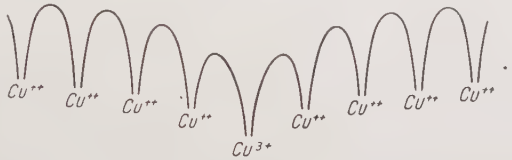

Fig. 15. Potentielle Energie für ein äußeres Elektron des Cu^{++} im CuO-Gitter.

ergibt die Behandlung ähnlich wie sie Heitler-London am Wasserstoffmolekül angewandt haben, daß infolge des Wechselwirkungsgliedes e^2/r zwischen den Elektronen die polaren Terme höher liegen. Eine Behandlung des Mehrelektronenproblems mit Zweiern und Lücken wurde von Schubin und Wonsovsky[2]) unternommen, deren Anwendung auf das vorliegende Problem in quantitativer Hinsicht jedoch schwierig ist. Nach ihrer Theorie könnte man vermuten, daß die Bandbreite der polaren Zustände für den zu deren Bildung notwendigen Energieaufwand eine ausschlaggebende Bedeutung besitzt; metallische Leitfähigkeit in Ionenkristallen, wie beim CuS, wäre hiernach anscheinend dadurch zu erklären, daß die Energiebänder des Zweiers und der Lücke einander teilweise überlappen. In Wirklichkeit scheint, wenigstens bei den hier behandelten Ionenkristallen, die Bandbreite der polaren Zustände weniger wichtig zu sein als die Absolutlage der Energieterme, die für die polaren Zustände durch die Polarisierbarkeit der in der genannten Arbeit nicht berücksichtigten Anionen maßgebend beeinflußt wird (vgl. Abschnitt 11).

[1]) Geiger-Scheel, Handbuch d. Phys. 24/2, 2. Aufl., S. 379. — [2]) S. Schubin u. S. Wonsowsky, Phys. ZS. d. Sowjetunion **7**, 292, 1935; **10**, 348, 1936.

10. Eindimensionales, wellenmechanisches Modell des Offenbandhalbleiters. Es besteht nun die Aufgabe, die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenproblems für das Potential der Fig. 15 zu lösen. Um das Wesentliche des Verhaltens eines Elektrons in einem derartigen Potential übersehen zu können, wird es genügen, ein vereinfachtes eindimensionales Bild dieses Potentials zu geben; dazu dient am besten die Charakterisierung der Ionenpotentiale durch Rechteck-Mulden. Das Cu^{3+}-Ion, bei dem sich das herausgegriffene Elektron im Grundzustand befinden soll, wird, entsprechend seiner höheren Ladung, durch eine tiefe Mulde dargestellt werden, während die umgebenden Cu^{++}-Mulden durch seichtere Mulden angenähert werden (Fig. 16a).

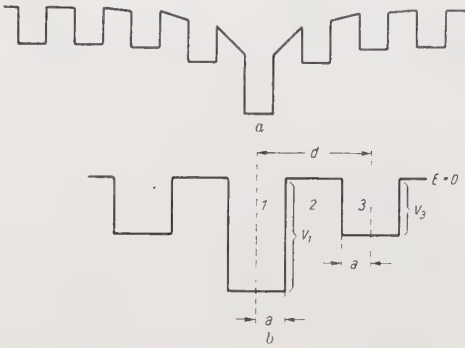

Fig. 16. Schematisierung von Fig. 15.

Zur weiteren Vereinfachung werden nur die benachbarten Cu^{++}-Mulden berücksichtigt, da sich damit das Wesentlichste ergeben wird (Fig. 16b).

Die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenproblems, in die die so angenäherte potentielle Energie eingeht, ist unter der Randbedingung des Verschwindens der Wellenfunktion samt ersten Differentialquotienten im Unendlichen und der Stetigkeit beider Größen zu lösen. Bekanntlich kann man die Eigenfunktion bei konstantem Potential als ebene Welle ansetzen:

$$\psi = A_\nu e^{-ik_\nu x} + B_\nu e^{+ik_\nu x} \qquad \nu = 1,\ 2,\ 3.$$

Die Voraussetzung konstanten Potentials ist in den einzelnen Gebieten 1, 2, 3 unseres Modells Fig. 16b erfüllt. Die Abhängigkeit der Wellenzahl k von der Energie bestimmt sich durch Einsetzen in die Wellengleichung zu

$$k_\nu = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E - V_\nu)},$$

V_ν = potentielle Energie im Gebiet ν,

und hat daher in den einzelnen Gebieten verschieden hoher potentieller Energie verschieden große Werte. Durch Erfüllung der Randbedingung und stetiges Aneinanderfügen der Wellenfunktion und ihres ersten Differentialquotienten der einzelnen Gebiete an den Sprungstellen der potentiellen

Energie ergibt sich nach bekannter Methode ein lineares, homogenes Gleichungssystem für die Koeffizienten A_ν, B_ν. Das Verschwinden der Determinante dieses Gleichungssystems ergibt die Energieeigenwerte.

Ähnlich wie es de Kronig[1]) bei den Metallelektronen durchgeführt hat, kann man auch hier den Grenzübergang zu unendlich tiefen, unendlich schmalen Mulden machen, wenn dabei das Produkt aus Tiefe mal Breite der Mulden konstant gehalten wird. Das hat zur Folge, daß die Wellenzahlen von der Energie E unabhängig werden, da man diese endliche Energie gegen die unendliche Tiefe der Potentialmulde V vernachlässigen kann. Da andererseits die Werte $V_\nu \cdot a_\nu$ der verschiedenen Mulden bei dem Grenzübergang konstant bleiben sollen und in die Wellenzahl $\sqrt{V_\nu}$ eingehen, hat man für $k_\nu^2 a$ endliche Werte.

Sind k_1 und k_3 die Wellenzahlen in den Gebieten 1 und 3, so charakterisiert also der Ausdruck $k_1^2 a$ das Cu^{3+}-Ion und $k_3^2 a$ das Cu^{++}-Ion; mit dem Gitterabstand d multipliziert werden diese Ausdrücke im folgenden R (Cu^{3+}-Ion) und S (Cu^{++}-Ion) genannt, wobei R seiner Bedeutung entsprechend größer als S angenommen werden muß. Die Energie tritt nunmehr nur noch in der imaginären Wellenzahl des Gebietes 2 auf ($E < 0$) und geht daher im folgenden in der Form $d/\hbar \sqrt{2m|E|}$, das gleich $\varkappa$ gesetzt wird, in die Rechnung ein. Setzt man nun die Determinante des Gleichungssystems für die Koeffizienten A_ν, B_ν Null, so erhält man die Eigenwertgleichung

$$S = \frac{\varkappa}{1 - \frac{R \mp \varkappa}{R \pm \varkappa} \cdot e^{-2\varkappa}}. \tag{8}$$

Der Nullpunkt der Energie wurde in die Höhe der Berge der potentiellen Energie gelegt, so daß $E < 0$ ist, daher wachsendes $\varkappa$ tieferer Energie entspricht. In Fig. 17[2]) wurde S als Abszisse, $\varkappa$ als Ordinate bei geeignet gewähltem konstantem R aufgetragen. Für jeden Wert von S, also bei variierender Tiefe der Nachbarmulden, erhält man in den Ordinatenwerten die dazugehörigen Eigenwertspektren. In dem hier vorliegenden Fall muß, da R dem Cu^{3+}- und S dem Cu^{++}-Ion entspricht, $S < R$ angenommen werden, daher erhält man (Fig. 17, gestrichelte Vertikale) zwei eng benachbarte Zustände größerer Energie und einen einzelnen Zustand tieferer Energie ($\varkappa$ größer, Energie tiefer).

---

[1]) Geiger-Scheel, Handbuch d. Phys. 24/2, 2. Aufl., S. 379. — [2]) Zur Verdeutlichung wurde die Aufspaltung der jeweils eng beieinander liegenden Kurven übertrieben gezeichnet, in Wirklichkeit ist sie sehr gering. Da die Gitterkonstante d implizit in R, S und $\varkappa$ enthalten ist, hängt die Aufspaltung auch noch von d ab.

Der tiefe Energiewert läßt sich als Grundzustand des Elektrons bei seinem Cu^{3+}-Ion deuten, während die beiden hohen Energiewerte einem bevorzugten Aufenthalt des Elektrons bei den Cu^{++}-Ionen entsprechen. Hätte man noch die weiteren Cu^{++}-Nachbarn berücksichtigt, so hätte sich nur eine weitere Aufspaltung der zwei eng benachbarten gehobenen Zustände in mehrere Terme ergeben; werden sämtliche das Cu^{3+}-Ion umgebende Cu^{++}-Ionen des Kristallgitters berücksichtigt, so spalten sich die gehobenen Terme in ein gemeinsames Energieband, dem ebensoviel Zustände angehören als Cu^{++}-Ionen vorhanden sind, auf, das sich von dem ohne Berücksichtigung des Cu^{3+}-Ions errechneten Energieband der Cu^{++}-Ionen-Mulden praktisch nicht mehr unterscheidet. Elektronen in diesen höheren Zuständen können sich dementsprechend, ebenso wie das aus der Metalltheorie bekannt ist, ohne weiteres durch den ganzen Kristall hindurchbewegen, da sie — einmal in Energiehöhe der freien Plätze bei den Cu^{++}-Ionen gehoben — bei allen weiteren Cu^{++}-Mulden ein periodisches Potential antreffen. Im Grundzustand jedoch ist das Elektron an sein Cu^{3+}-Ion gebunden und hat keine Möglichkeit, zur Leitfähigkeit beizutragen. Der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und den höheren Termen ist daher jene Energie, die notwendig ist, um aus einem fest gebundenen Elektron ein Leitungselektron zu machen und wird daher am besten als innere Ionisierungsenergie bezeichnet, da das Elektron ja sein Cu^{3+}-Stammion verläßt und sich über den ganzen Kristall verbreitet, indem es die (durch Aufspaltung veränderte) Energie eines Zusatzelektrons im Cu^{++}-Ionengitter annimmt.

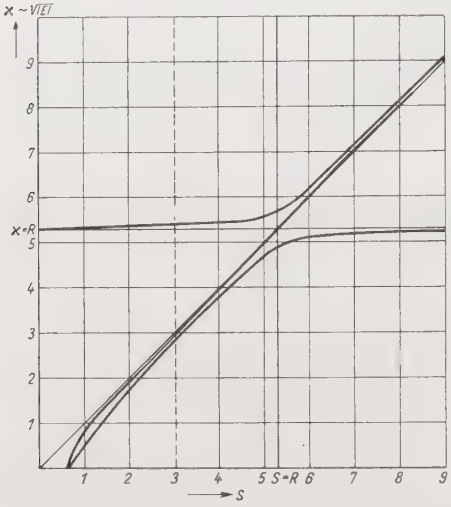

Fig. 17. Eigenwerte des Dreimuldenproblems in Abhängigkeit von dem die Wirkung der Nachbarmulden kennzeichnenden Parameter S.

In vorstehender Figur wurden noch sämtliche Nachbarmulden in bezug auf ihren Potentialverlauf gleichartig angenommen. Berücksichtigt man, wie in Fig. 16a, daß infolge der elektrostatischen Anziehung des Cu^{3+}-Ions die nächsten Nachbarmulden eine tiefere Energie besitzen als

die weit entfernten Mulden, so werden zwischen dem Grundterm und dem Leitungsband in bekannter Weise noch diskrete Terme auftreten, die einem Elektron, das sich nur in den Cu^{++}-Mulden einer bestimmten mittleren Entfernung vom Cu^{3+}-Ion bewegt, entsprechen. Diese Terme, die für die Leitfähigkeit unwesentlich sind, wohl aber für die optische Absorption maßgebend sein können, werden zum Unterschied von den vollkommen ionisierten, die zur Leitfähigkeit beitragen, als angeregte Terme bezeichnet.

Zusammenfassend hat man also drei Gruppen von Zuständen zu unterscheiden:

1. Grundzustand; das Elektron befindet sich nur bei seinem Stammion und kann daher nicht zur Leitfähigkeit, wohl aber zum Magnetismus beitragen.

2. Angeregte Zustände; das Elektron ist nicht ganz von seinem Stammion befreit und kann daher auch nicht zur Leitfähigkeit beitragen.

3. Innere ionisierte Zustände[1]); das Elektron hat sein Stammion ganz verlassen und bewegt sich metallisch über die periodischen Cu^{++}-Mulden hin.

Es ist bei diesem Modell zu beachten, daß wohl der Grundzustand und die Zustände des ionisierten Elektrons qualitativ richtig herauskommen, daß aber das zurückbleibende Cu^{3+}-Ion als fest an seinem Platz angenommen wurde. In Wirklichkeit wird aber auch dieses durch Nachrücken der anderen Elektronen durch den Kristall wandern können. Wieweit Beweglichkeit der Lücke angenommen werden kann, ist noch ungeklärt und bedarf einer näheren Untersuchung. Die erhaltenen Terme gelten also nur unter der Annahme, daß die anderen Elektronen nicht in die frei werdende Cu^{3+}-Mulde nachrücken können. Es entspricht dabei jedem einzelnen Elektron eine Termreihe der angegebenen Art, da man ja, je nachdem an welchem Gitterpunkt die Unterteilung zwischen Aufelektron und Cu^{3+}-Rumpf vorgenommen wird, die tiefe Mulde in dem Potential des Einelektronenproblems an verschiedenen Plätzen annimmt. Der Grundzustand des ganzen Kristalls wird hierbei einfach; er ist dadurch gekennzeichnet, daß jedes Elektron sich in seiner Ausgangsmulde befindet, und zwar in der hier zunächst betrachteten Näherung mit unbestimmter Spinrichtung, also mit Rechts- *oder* Linksspin. Das Auftreten zweier Elektronen mit einander absättigendem Spinmoment bei demselben Ion ist wegen der Coulombschen Abstoßung dieser Elektronen als Grundzustand ausgeschlossen.

Bei $T = 0$ besetzen also alle N äußeren Elektronen der Cu-Ionen im CuO die Grundzustände bei den N Ionen und können keine Zustände

[1]) Die früher genannten polaren Zustände unterteilen sich nun in die angeregten und inneren ionisierten Zustände.

mit resultierendem Elektronenstrom bilden. Bei höherer Temperatur können einige Elektronen thermisch von den Cu^{3+}-Ionen wegionisiert werden und einige von den freien ionisierten Zuständen, die der freien Bewegung über die Cu^{++}-Mulden entsprechen, besetzen und einen resultierenden Strom ergeben.

Der Unterschied zwischen Metall mit lockeren Elektronen und Ionenkristall mit fest gebundenen Elektronen wird auch klar, wenn man sich die Verschiedenheit im Verhalten eines schon im Kristall befindlichen und eines zusätzlich eingebrachten Elektrons vor Augen hält. Im Metall ist zwischen diesen beiden Elektronen kein Unterschied, da sich auch die schon vorhandenen Elektronen ebenso wie ein eingebrachtes wegen der früher besprochenen Ausweichmöglichkeit der anderen Elektronen über den ganzen Kristall hin bewegen können. Im Ionenkristall dagegen findet ein eingebrachtes Elektron die Grundzustände besetzt und kann nur die höheren Leitungszustände besetzen; es kann zum Unterschied vom Metall nicht die anderen Elektronen verdrängen, bewegt sich infolgedessen frei über die Cu^{++}-Mulden hin und macht den Kristall leitend, während die im Grundzustand befindlichen Elektronen des Gitters zur Leitfähigkeit überhaupt nichts beitragen.

Dadurch, daß in diesem Einelektronenproblem die Coulombsche Wirkung der anderen Elektronen nur summarisch berücksichtigt wurde, ergab sich auch keine Aussage über die Spineinstellung der Elektronen zueinander. Es würden sich in dieser Näherung alle Spins unabhängig voneinander ohne Energieaufwand umklappen können, da jedes Elektron bei seinem Ion im Grundzustand die zwei Spinplätze frei zur Verfügung hat. Das Wesentliche ist, daß in Ionenkristallen auf Grund der Tatsache, daß das herausgegriffene Elektron wegen der geringen gegenseitigen Ausweichmöglichkeit der Elektronen seinen Grundzustand nur bei seinem Stammion einnehmen kann, der Grundzustand nicht wie in einem Metall zu einem Band aufspaltet. Während im Metall dadurch wegen des Pauli-Verbots nur die Spins der wenigen Elektronen an der Fermi-Kante frei umklappbar sind, sind es im Ionenkristall in dieser Einelektronennäherung alle. Erst die Behandlung des Mehrelektronenproblems und damit die Berücksichtigung des spezifisch wellenmechanischen Teils der Wechselwirkung zwischen den Elektronen, nämlich der Austauschwechselwirkung, läßt — wie früher gezeigt wurde — die Zustände verschiedener Spinstellung aufspalten.

11. Berechnung der inneren Ionisierungsenergie des CuO. Im letzten Abschnitt ergab sich, daß ein Elektron nur zur Leitfähigkeit beitragen

kann, wenn es aus dem Zustand beim Cu^{3+}-Ion in den über den ganzen Kristall verbreiteten bei den Cu^{++}-Ionen übergeht. Das steht in Übereinstimmung mit einer anschließend an experimentelle Leitfähigkeitsmessungen des CuO von Wagner[1]) ausgesprochenen Vermutung, daß es sich in korpuskularer Betrachtungsweise um den Leitfähigkeitsmechanismus

$$2\,Cu^{++} \rightarrow Cu^{+} + Cu^{3+} \qquad (9)$$

handelt. Schottky[2]) gab in seinem Vortrag am Darmstädter Physikerkongreß 1938 ein genaueres Bild dieses Vorganges, in dem auf die Wirkung der Anionen im Vergleich von CuO zu CuS eingegangen wird.

Die Abweichung von den Energiewerten der Elektronen bei den freien Ionen ist, wie Fig. 17 zeigte, nur sehr gering, entsprechend den tiefen Potentialmulden, die nur ein schwaches *Eine*lektronenaustauschintegral[3]) zwischen den einzelnen Potentialmulden ergeben. Daraus folgt zunächst, daß man in den weiteren Rechnungen von den Zuständen der Elektronen bei den freien Ionen ausgehen kann. Andererseits ist die Bandbreite der ionisierten Zustände, also der von Elektronen, die sich über Cu^{++}-Ionen hinwegbewegen, durch dieses Austauschintegral der Wellenfunktionen *eines* Elektrons bei benachbarten Cu^{++}-Ionen gegeben. Da aber auch der Zustand eines zusätzlichen Elektrons bei einem Cu^{++}-Ion energetisch sehr tief liegt (Ionisierungsspannung des freien Cu^{+}-Ions 20,2 e-Volt), wird man mit einiger Sicherheit annehmen können, daß dieses Austauschintegral und damit die Bandbreite nur sehr klein und damit im weiteren vernachlässigbar ist. Im Verlauf der Rechnung wird zwar angenommen, daß sich auch die Lücken durch den Kristall bewegen können[4]), doch auch deren Bandbreite wird, um so mehr als die der Zweier schon sehr klein angenommen werden kann, vernachlässigbar sein. Damit ist man nun in der Lage, die scharfen diskreten Werte der Energien bei den freien Ionen als Grundlage für die folgenden Energieberechnungen zu benutzen.

Die für den Vorgang (9) erforderliche innere Ionisierungsenergie wird thermisch überwunden. Es gelten dann für das Gleichgewicht zwischen

---

[1]) C. Wagner, H. H. v. Baumbach u. H. Dünwald, ZS. f. phys. Chem. (B) **22**, 226, 1933. — [2]) W. Schottky, ZS. f. Elektrochem. **45**, 33, 1939. — [3]) Im Sinne der Blochschen Näherung für stark gebundene Elektronen, in der die isolierten Gitterbausteine zum Gitter zusammengefügt werden, ist die Aufspaltung der Energiezustände des Elektrons im Kristall gegenüber dem Zustand beim freien Ion durch dieses Integral gegeben. Es ist von dem früher diskutierten Austauschintegral des *Zwei*elektronenproblems zu unterscheiden. — [4]) Diese Annahme gestattet die Vernachlässigung der Ionenverrückung bei der Berechnung der Polarisationsenergie der Lücken.

Zweiern und Lücken (Cu^{+} und Cu^{3+}) die Gleichgewichtsbedingungen bimolekularer Reaktionen mit gleicher Zahl der beiden Partner; die Konzentration der Zweier (= Konzentration der Lücken) wächst also mit wachsender Temperatur im wesentlichen wie $e^{-\frac{E}{2kT}}$, wobei E die innere Ionisierungsarbeit im Kristallgitter bedeutet; die Konstante ε von Formel (1) erhält hiernach den Wert $E/2$. Die zwischen den leitenden Zuständen und dem Grundzustand liegenden angeregten Zustände, die durch Berücksichtigung der Anziehung zwischen dem Zweier und der Lücke entstehen, werden wohl das thermische Gleichgewicht der Reaktion (9) etwas beeinflussen; es zeigt jedoch eine nähere Diskussion der Statistik dieser angeregten Zustände[1]), daß sie nur den Einfluß haben können, die für die Leitfähigkeit wirksame Trennungsarbeit um Beträge von der Größenordnung kT zu verändern. Es ist auch noch zu erwähnen, daß man aus der Größenordnung der spezifischen Leitfähigkeit[2]) entnehmen kann, daß die Zahl der Zweier und Lücken ($< 10^{-5}$ pro Ion) so gering ist, daß man von einer Wechselwirkung zwischen ihnen absehen kann.

Im folgenden soll also nun der Energieaufwand der Reaktion (9) im Gitter, das ist die innere Ionisierungsenergie, untersucht werden. Dazu kann dieser Vorgang (9) durch folgende Teilvorgänge beschrieben werden:

1. Ein Elektron eines normalen Cu^{++}-Ions im Gitter wird von diesem unendlich weit unter Zurücklassung der Lücke Cu^{3+} entfernt;

$$Cu^{++} \rightarrow Cu^{3+} + e_{\infty}.$$

2. Ein Elektron wird aus dem Unendlichen in das Gitter zu einem Cu^{++}-Ion unter Bildung eines Zweiers Cu^{+} eingebracht;

$$Cu^{++} + e_{\infty} \rightarrow Cu^{+}.$$

Bei beiden Vorgängen kann man von der Austrittsarbeit aus dem Gitter absehen, da sie ja bei der Zusammenzählung der Energien herausfällt. Wie früher schon gezeigt wurde, hat man die Berechtigung, anzunehmen, daß die Lage der Energieterme der Cu-Ionen im Gitter nicht stark von denen der freien Ionen abweichen werden, so daß man als Energie, um ein Elektron von einem Cu^{++}-Ion zu befreien, die Ionisierungsspannung des freien Ions annehmen kann. Durch die Überführung von dem Platz

[1]) W. Schottky, ZS. f. Elektrochem. **45**, 33, 1939. — [2]) J. Gundermann u. C. Wagner, ZS. f. phys. Chem. (B) **37**, 157, 1937; H. H. v. Baumbach, H. Dünwald u. C. Wagner, ebenda (B) **22**, 226, 1933; W. Hartmann, ZS. f. Phys. **102**, 709, 1936; Lehfeldt, Aktenvermerk des Zentrallabors der Siemens & Halske AG., ZL 1764/38 Ldt.

im Gitter in unendliche Entfernung von allen Ladungen ändert sich aber auch noch die Energie des Elektrons, und zwar einerseits durch das Madelung-Potential, andererseits durch die Veränderung der Polarisation seiner Umgebung. Wieder fällt dabei das Madelung-Glied bei der Summation von 1 und 2 heraus, da die beiden Cu^{++}-Ionen identische Plätze im Gitter einnehmen, also dasselbe Madelung-Potential besitzen. Es bleibt also nur die Polarisationsenergie, die bei beiden Vorgängen im Rahmen der hier zu betrachtenden Näherungsrechnung gleich groß und mit demselben Vorzeichen eingeht, da in dem einen Falle durch das Fehlen eines Elektrons eine positive Elementarladung im Gitter entsteht und im anderen Falle eine negative an einem identischen Gitterplatz. Die Energiebilanz ist also folgende:

	Freies Ion (Ionisierungsspannung)	Polarisationsenergie
$Cu^{++} \rightarrow Cu^{3+} + e_\infty$	+ 29,5 e-Volt	E_{pol}
$Cu^{++} + e_\infty \rightarrow Cu^{+}$	− 20,2 e-Volt	E_{pol}
$2\ Cu^{++} \rightarrow Cu^{+} + Cu^{3+}$	+ 9,3 e-Volt	$2\ E_{pol}$

Da die Polarisationsenergie immer negativ ist, verkleinert sie den Abstand zwischen Grundterm und polarem Term. Es besteht daher die Aufgabe, die Veränderung der Polarisationsenergie durch Bildung von Zweiern und Lücken $2\ E_{pol}$ näherungsweise zu berechnen und nachzuweisen, daß sie tatsächlich genügend groß ist, um die Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand auf ungefähr 1 e-Volt zu erniedrigen.

Das Leitungselektron, das sich schnell durch den Kristall bewegt, ist nun nicht imstande, die schweren Massen der Ionen in verschobene Lagen zu bringen, da es sich an jedem Cu-Ion nur zu kurze Zeit aufhält. Es wird also angenommen, daß nur die Elektronenhüllen der Anionen durch ein Leitungselektron polarisiert werden können. Dasselbe soll auch für die Lücke gelten. Unter diesen Annahmen wurde die Berechnung der Polarisationsenergie nach einem Verfahren durchgeführt, das Jost und Nehlep[1]) zur Untersuchung der Fehlordnungsenergien in Alkalihalogeniden entwickelt haben.

Man könnte den ganzen Kristall als kontinuierliches Dielektrikum auffassen und die Polarisationsenergie als Feldenergiedifferenz einer Punktladung im Dielektrikum und im Vakuum berechnen. In der nächsten Nachbarschaft der Zweier und Lücken wäre das eine schlechte Näherung,

[1]) W. Jost u. G. Nehlep, ZS. f. phys. Chem. (B) **32**, 1, 1936.

gerade diese Stellen tragen aber viel bei. Es wird deshalb die Polarisationsenergie in zwei Teile geteilt; der eine rührt von der Polarisation der der Fehlstelle nächst benachbarten O^{--}-Ionen her und wird atomistisch berechnet, während der andere den Beitrag der außerhalb dieser Nachbarschaft liegenden Ionen, die als Kontinuum betrachtet werden, angibt. Die einfache Rechnung ergibt für die Summe der beiden Polarisationsenergieanteile

$$|E_{pol}| \approx 4 \text{ e-Volt}$$

und damit also für die innere Ionisierungsenergie eines Elektrons zu einem leitenden Zustand tatsächlich

$$E = 29{,}5 \text{ e-Volt} - 20{,}2 \text{ e-Volt} - 2\,|E_{pol}| \approx \underline{\underline{1 \text{ e-Volt.}}}$$

Die Genauigkeit der Rechnung läßt nur eine Aussage darüber zu, ob überhaupt die Größenordnung der Polarisationsenergie ausreicht, um einen solchen Leitfähigkeitsmechanismus zu ermöglichen, und das findet sich damit bestätigt. Die Unbestimmtheit von E_{pol} macht etwas mehr als 1 e-Volt aus; es wären also auch schwach negative Paarbildungsarbeiten[1]) theoretisch nicht sicher auszuschließen. Worauf es hier jedoch ankommt, ist die Feststellung, daß die vorgeschlagene Deutung des Leitfähigkeitsmechanismus durch Paarerzeugung gemäß (9) mit positiver Paarbildungsarbeit ≈ 1 e-Volt mit den Energieberechnungen *nicht im Widerspruch* steht.

IV. Diskussion des Paarbildungsmechanismus in verschiedenen Ionenkristallen.

12. Abhängigkeit von den Eigenschaften des Kations. Als allgemeine Bedingung für das Zustandekommen des hier betrachteten Paarbildungsmechanismus bei erreichbaren Temperaturen wird gelten, daß erstens die Differenz zwischen der n-ten und $(n-1)$-ten Ionisierungsspannung klein ist und zweitens starke Polarisierbarkeit des Anions vorhanden ist, da ja allgemein die Paarbildungsarbeit gleich ist:

$$E = J^{n+} - J^{(n-1)+} + 2\,E_{pol}, \tag{10}$$

wobei J^{n+} die n-te Ionisierungsspannung eines Metallions sein soll. Es zeigt sich, daß hierbei gerade das Kupfer hinsichtlich seiner günstigen Ionisierungs-

[1]) Etwas Derartiges wird im folgenden für CuS angenommen. Bei *stark* negativen Paarbildungsarbeiten wäre eine spontane Aufspaltung der Cu^{++}-Ionen in Cu^{+}- und Cu^{3+}-Ionen zu erwarten, was wohl in Wirklichkeit bei keiner der besprochenen Cupriverbindungen zutrifft.

energie eine Ausnahmestellung in seiner Nachbarschaft im periodischen System der Elemente einnimmt. So ist z. B. beim Co^{++} die Differenz der Ionisierungsspannungen wesentlich größer als beim Cu^{++} anzunehmen, und im Einklang damit steht die Tatsache, daß nicht nur CoO im reinen Zustand ein vollkommener Isolator[1]) ist, sondern auch CoS einen hohen spezifischen Widerstand[2]) nichtmetallischen Charakters zeigt. Offenbar reicht wegen der höheren Differenz der Ionisierungsspannungen beim CoS die hohe Polarisierbarkeit der S-Ionen nicht mehr aus, um die Differenz der Ionisierungsspannungen zu kompensieren.

Da die Ionisierungsspannungen vom Aufbau der Elektronenhülle des Ions abhängen, wird man annehmen können, daß Kationen mit abgeschlossenen Elektronenschalen, also stabilem Bau, wegen ihrer zu hohen Ionisierungsenergien J^{n+} zu einer Paarbildung der hier betrachteten Art nicht imstande sind. In der Tat sind z. B. die reinen zweiwertigen Verbindungen des Ca und Zn Isolatoren. Einen Vergleich der in die obige Energiegleichung eingehenden Ionisierungsspannungen bei Ca^{++} und Zn^{++} mit abgeschlossener und bei Cu^{++} mit unabgeschlossener Schale gibt die folgende Tabelle.

	J_{II} $Me^{+} \rightarrow Me^{++}$ e-Volt	J_{III} $Me^{++} \rightarrow Me^{3+}$ e-Volt	$J_{III} - J_{II}$ e-Volt
Ca	11,82	50,96	40,14
Cu	20,2	29,5	9,3
Zn	17,89	39,5	21,61

Die gleichen Überlegungen lassen sich natürlich auch auf Kristalle übertragen, deren Kationen im Zustand der Edelgaskonfiguration andere als zweifache Wertigkeiten besitzen. Alle diese Verbindungen sind im reinen Zustand elektronische Nichtleiter.

Wieweit neben dem hier zugrunde gelegten Paarbildungsmechanismus durch einen Elektronenübergang Kation/Kation noch andere Mechanismen möglich sind, soll im folgenden Abschnitt kurz erörtert werden. Hier sei zu dieser Frage noch bemerkt, daß der hier diskutierte Eigenhalbleitungsmechanismus des CuO — übrigens einer der wenigen Fälle, wo Eigenhalbleitung angenommen werden kann — zu der bekanntlich viel häufigeren

[1]) C. Wagner, ZS. f. phys. Chem. (B) **32**, 439, 1936. — [2]) F. Trey, Phys. ZS. **23**, 849, 1925.

Störstellenhalbleitung insofern eine Parallele aufweist, daß es sich auch bei der Störstellenhalbleitung durchweg um einen Übergang zwischen, allerdings verschieden geladenen, Kationen handelt.

In diesem Zusammenhang sei endlich darauf hingewiesen, daß die Elektronen der im Rahmen dieser Betrachtungen stehenden Ionenkristalle im Grundzustand nach dem hier entwickelten Modell fest an ihre Ionen gebunden sind und nicht, wie im Metall, über den ganzen Kristall verbreitet sind. Daraus ergibt sich, daß die Bandvorstellung hier nicht zutreffend ist, vielmehr die Zustände der Elektronen im Grundzustand wie bei einem freien Ion scharf definiert sind. Erst die innere Ionisierungsenergie befördert das Elektron in einen über den ganzen Kristall verbreiteten Zustand. Die Vorstellung tiefer liegender gefüllter „Bänder" in Isolatoren und Halbleitern ist deshalb vermutlich wohl nur in Ausnahmefällen anwendbar, und zwar auf Elektronen, deren Energie nicht viel kleiner als die Höhe der zwischen den Gitterpunkten liegenden Potentialberge ist. Elektronen von Kationen scheinen diese Bedingung nicht zu erfüllen.

13. Die Bedeutung des Anions für die elektronische Leitfähigkeit im Ionenkristall. Wird angenommen, daß stromführende Elektronenübergänge nur zwischen den Metallionen eines Ionenkristalls erfolgen können, so geht in die Berechnung der inneren Ionisierungsenergie von den Eigenschaften des Anions nur dessen Polarisierbarkeit ein. Wie aus (10) ersichtlich, wird die innere Ionisierungsenergie um so kleiner und damit die Leitfähigkeit um so besser, je polarisierbarer das Anion ist. In diesem Sinne ist auch ein qualitatives Verständnis der Eigenschaften des Cu S möglich. Die Polarisierbarkeit des S^{--}-Ions ist bedeutend größer als die des O^{--}-Ions und damit werden die entsprechenden Polarisationsenergien der Paarbildung im Cu S größer sein. Reicht beim Cu O die Polarisationsenergie noch nicht aus, um die innere Ionisierungsenergie verschwinden zu lassen oder negativ zu machen, so kann dagegen im Cu S diese bereits groß genug sein, um die leitenden Zustände mit dem Grundzustand überlappen zu lassen. Man hätte dann schon beim absoluten Nullpunkt Zustände, deren Wellenfunktionen sich über das ganze Gitter verteilen und damit auch bei tiefsten Temperaturen Leitfähigkeit. Es ist wegen der Unbestimmtheit der Polarisationsenergie kaum möglich, quantitativ nachzuweisen, daß bei Cu S die Paarbildungsenergie verschwindet, dagegen bei Cu O einen kleinen positiven Wert hat, wohl aber kann man die obigen qualitativen Schlüsse ziehen, wenn man bei Cu O das Auftreten eines kleinen positiven Wertes E für die Energielücke als experimentell gegeben ansieht und berücksichtigt, daß die Polarisierbarkeit des Sauerstoffanions geringer ist als die des S^{--}.

Es läßt sich auch eine Reihe von Stoffen anführen, deren Oxyde nicht leiten bzw. nur geringe Halbleitfähigkeit aufweisen, während ihre Sulfide recht hohe Leitfähigkeit zeigen. Dieser Gegensatz zeigt sich z. B. bei den Verbindungen $PbO-PbS$, $BiO-BiS$, $SnO-SnS$, MoO_2-MoS_2, $CdO-CdS$, $Sb_2O_3-Sb_2S_3$. Ob diese Verbindungen allerdings eine direkte Parallele zu dem hier behandelten Verbindungspaar $CuO-CuS$ bilden, läßt sich ohne genauere experimentelle und theoretische Untersuchung nicht entscheiden; wahrscheinlich wird es sich bei den sulfidischen Verbindungen in vielen Fällen um Störstellen-Halbleitung handeln. Man wird aber kaum fehlgehen, wenn man annimmt, daß in jedem Falle die Erleichterung der inneren Ionisierung durch die hohe Polarisierbarkeit der Anionen eine ausschlaggebende Rolle spielt.

Von größtem Interesse ist die Frage, ob in einem störstellenfreien Ionengitter der Vorgang der inneren Ionisierung durch lichtelektrische oder thermische Anregung auf einen Elektronenübergang vom Anion zum Kation, vom Kation zum Kation, oder vom Anion zum Anion zurückzuführen ist. Diese Frage wäre theoretisch zu entscheiden, wenn für den zu untersuchenden Stoff die durch (10) gegebene Energiegröße mit den entsprechenden Energiegrößen für die Übergänge Anion/Kation und Anion/Anion verglichen werden könnte; das Verhalten des untersuchten Stoffes wäre offenbar in erster Linie durch denjenigen Vorgang bestimmt, der mit dem kleinsten Energieaufwand verbunden ist. Für das CuO fällt eine erste in dieser Richtung vorgenommene Abschätzung zugunsten der hier zugrunde gelegten Vorstellungen eines Elektronenüberganges Kation/Kation aus. Für die meisten Ionengitter scheint jedoch der Energieaufwand für diesen Prozeß so hoch zu sein (vgl. hierzu die Tabelle S. 405), daß weder eine thermische Ionisierung noch eine Ionisierung durch sichtbares Licht möglich ist. Ebenso erfordern aber auch die anderen genannten Übergänge in der Regel sehr hohe Energiebeträge; man würde also annehmen, daß unter gewöhnlichen Bedingungen kaum einer der besprochenen Übergänge eintreten kann. Das steht im Einklang mit der Tatsache, daß thermische Eigenhalbleitung, ebenso wie fotoelektrische Ionisierung des störstellenfreien Gitters durch sichtbares Licht, in der Tat recht seltene Erscheinungen sind.

14. Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität vom Anion. Wie Fig. 1 zeigt, hat CuO eine beträchtliche Suszeptibilität, während die des CuS nur sehr gering ist. Für die metallische Leitfähigkeit des CuS wurde bereits eine Erklärung gegeben; in diesem Bilde könnte sich also das äußerste Elektron des Cu^{++}-Ions ohne besonderen Energieaufwand frei durch das Gitter bewegen. Das bedeutet in der Einelektronendarstellung eine ver-

hältnismäßig große Bandbreite. Infolgedessen werden sich die Spins dieser Elektronen wie im Paulischen temperaturunabhängigen Paramagnetismus verhalten.

In ähnlicher Weise scheint das früher erwähnte Absinken des μ_{eff} bei MnTe zu erklären zu sein[1]). Magnetische Untersuchungen[2]) der Verbindungen der Übergangselemente ergaben, daß das μ_{eff} ihrer zweiwertigen Sulfide ausnahmslos um mehr als ein Bohrsches Magneton tiefer liegt als das ihrer zweiwertigen Salze (Fig. 18). Man kann annehmen, daß das stärker polarisierbare S^{--}-Anion jedenfalls den Potentialwall zwischen den Kationen im Sulfid stets niedriger macht als in den Salzen. Das hat eine stärkere Wechselwirkung der Elektronen benachbarter Kationen zur Folge, so daß das für die Spinwechselwirkung maßgebende Austauschintegral bei den Sulfiden einen größeren Wert annimmt. Die qualitative Bedeutung der Größe des Absolutwertes des Austauschintegrals wurde bereits im Abschnitt 8 diskutiert und man erkennt aus den Fig. 11a und 11b, daß ein negativ größeres Austauschintegral bei gegebener Temperatur eine kleinere Suszeptibilität bewirkt als bei Stoffen mit negativ kleinerem Austauschintegral. Es scheint also die durchweg kleinere Suszeptibilität der Sulfide auf den Einfluß des Anions und zwar insbesondere auf seine Polarisierbarkeit zurückführbar zu sein.

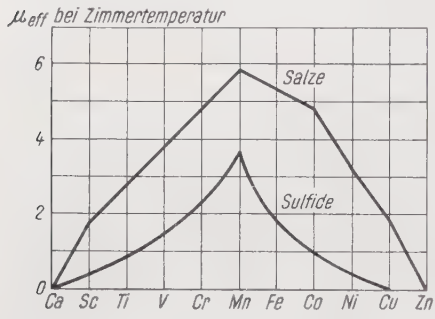

Fig. 18. μ_{eff} der Salze und Sulfide der Übergangselemente bei Zimmertemperatur (nach H. Haraldsen u. W. Klemm).

Zusammenfassung. Die Anwendung der bisherigen elektronentheoretischen Vorstellungen auf die Leitfähigkeit und die magnetische Suszeptibilität des CuO ergibt Widersprüche. Das wurde zum Anlaß einer kritischen wellenmechanischen Untersuchung des Verhaltens der Elektronen in Ionenkristallen genommen. Es ergab sich, daß für das magnetische Verhalten die durch ein Austauschintegral zu bestimmenden wellenmechanischen Wechselwirkungen, für das elektrische Verhalten dagegen die Coulomb-

[1]) Auch MnTe hat eine bedeutend höhere Leitfähigkeit als die anderen homologen Verbindungen. Vgl. Ch. F. Squire, Phys.Rev. **56**, 960, 1939. — [2]) H. Haraldsen u. W. Klemm, ZS. f. anorgan. u. allgem. Chem. **220**, 183, 1934.

Kräfte zwischen den Elektronen wesentlich sind. So findet der Temperaturgang der Suszeptibilität bei den Cupri-Verbindungen seine Erklärung durch Betrachtung eines antiferromagnetischen Grundzustandes; es gelingt, aus dem Austauschintegral den Anfangsgang des Paramagnetismus dieser Verbindungen bei tiefen Temperaturen zu berechnen und die Parameter dieses Tieftemperaturgesetzes mit denen des Curie-Weißschen Gesetzes für hohe Temperaturen zu vergleichen. Zur Leitfähigkeit tragen die magnetisch angeregten Terme jedoch noch nichts bei; die für die Leitfähigkeit maßgebenden Terme sind vielmehr infolge der behinderten Ausweichmöglichkeit der Elektronen an den Nachbarionen aus der Schrödinger-Gleichung eines N-Muldenproblems mit vertiefter Zentralmulde zu berechnen und führen erst in wesentlich höheren Energietermen zu leitenden Zuständen. Die zur Erreichung dieser Terme zu überwindende „innere Ionisierungsenergie“ wurde auf Grund eines allgemeinen Ansatzes insbesondere für Cu O theoretisch abgeschätzt [1]) und mit der Erfahrung nicht im Widerspruch stehend gefunden. Die Elektronen der Anionen sind bei Stoffen dieser Art weder an den magnetischen noch den elektrischen Anregungsvorgängen beteiligt; sie beeinflussen nur mittelbar die innere Ionisierungsarbeit durch die Polarisierbarkeit des Anions. In einem Schlußabschnitt wurden schließlich die entwickelten Vorstellungen allgemein auf Ionenkristalle angewandt und an weiteren Beispielen bestätigt.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. W. Schottky für die Anregung zu dieser Arbeit und viele ausführliche Diskussionen sowie Herrn Prof. M. v. Laue meinen aufrichtigen Dank aussprechen. Auch Herrn Dr. B. Mrowka bin ich für Diskussionen, Herrn Prof. W. Jost und Herrn Dr. H. Jensen für briefliche Aufklärungen verpflichtet. Ganz besonders gebührt mein Dank der Siemens & Halske AG., die mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit in ihrer wissenschaftlichen Abteilung durchzuführen.

[1]) Wegen der Ausführung dieser Rechnungen, die im 11. Abschnitt nur angedeutet sind, vgl. die ungekürzte Berliner Dissertation des Verf., Berlin 1940.

Anhang.

Berechnung der Polarisationsenergie im CuO.

1. Anteil der nächsten Nachbarn an der Polarisationsenergie. Über die Polarisation der O^{--}-Ionen im idealen Kristall soll sich die Polarisation einer zusätzlichen negativen (Zweier) bzw. positiven (Lücke) Ladung bei einem Cu-Ion derart überlagern, daß die O^{--}-Ionen ein zusätzliches Dipolmoment

$$\mathfrak{M} = \alpha\, \mathfrak{E}_{res}$$

erhalten, wobei α ihre Polarisierbarkeit und $\mathfrak{E}_{res}$ das auf sie wirkende resultierende Feld bedeuten. Dieses letztere besteht aus dem Feld der zusätzlichen Ladung beim Cu-Ion und den Feldern der Dipole der anderen O^{--}-Ionen der Nachbarschaft. Eine genaue Diskussion der Berechtigung dieser Annahmen gaben bereits W. Jost und G. Nehlep in der oben zitierten Arbeit.

Die Berechnung der Wechselwirkung der Dipole läßt sich für die nächste Nachbarschaft eines Cu-Ions recht exakt ausführen, da sich die O^{--}-Ionen beinahe in einem Quadrat um das Cu-Ion anordnen. Aus Symmetriegründen kann man daher annehmen, daß alle Dipolmomente zum Cu-Ion hin gerichtet liegen und denselben Absolutwert $|M|$ haben. Bedeutet d den Abstand zwischen Kation und Anion, so ist das resultierende Feld am Ort des O^{--}-Ions:

$$|\mathfrak{E}_{res}| = \frac{e}{d^2} - \frac{|M|}{d^3}\left(\frac{6}{(\sqrt{2})^5} + \frac{1}{4}\right).$$

Da nun $\mathfrak{M} = \alpha\, \mathfrak{E}_{res}$ bzw. $|M| = \alpha\, |\mathfrak{E}_{res}|$, kann man $|M|$ eliminieren und erhält dann $|\mathfrak{E}_{res}|$ als Funktion von der Polarisierbarkeit α

$$|\mathfrak{E}_{res}| = \frac{e\,d}{\alpha\left(\frac{6}{(\sqrt{2})^5} + \frac{1}{4}\right) + d^3} = \frac{e\,d}{1{,}31\,\alpha + d^3}.$$

Die Polarisationsenergie $E_{pol\,1}$ berechnet sich damit zu

$$|E_{pol\,1}| = \sum_i \tfrac{1}{2}\,\alpha_i\, |\mathfrak{E}_{res\,i}|^2,$$

wobei die Summe über die umgebenden O^{--}-Ionen geht. Diese haben nun alle dieselbe Polarisierbarkeit α und dasselbe $|\mathfrak{E}_{res}|$, so daß

$$|E_{pol\,1}| = 2\,\alpha\, |\mathfrak{E}_{res}|^2.$$

Tatsächlich sind die O^{--}-Ionen nicht genau in einem Quadrat, sondern in einem Rechteck angeordnet. Daher sind, wie im Quadrat, die Abstände

vom Cu-Ion für alle vier O^{--}-Ionen gleich, nur die Wechselwirkung der Dipole wird etwas verändert, und zwar in der Weise, daß ein Dipol einem benachbarten Dipol näherrückt und von einem anderen wegrückt, so daß man annehmen kann, daß sich diese Wirkungen, die ohnedies schon klein sind, kompensieren. Für d ist also der wirkliche Abstand Cu—O 1,95 Å aus den Gitterdimensionen einzusetzen und man erhält dann für $E_{pol\,1}$ in Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit des O^{--}-Ions

$$|E_{pol\,1}| = \alpha \cdot 10^{24} \frac{4{,}02}{(1{,}31\,\alpha \cdot 10^{24} + 7{,}42)^2} \cdot \frac{e^2}{a_0} \qquad (1)$$

(a_0 = Bohrscher Wasserstoffradius).

Es ist nun nicht möglich, für α den Wert für das freie Ion zu verwenden, da im Ionengitter durch die bereits vorhandene Deformierung bekanntlich eine gewisse Verfestigung der Elektronenhüllen eingetreten ist, so daß α kleiner wird. Wie oben bereits erwähnt, kommt nur die Beweglichkeit der Elektronenhüllen und nicht die der gesamten Ionen in Frage, daher kann nach K. Fajans [1]) die Molekularrefraktion, die ja nur vom Mitschwingen der Elektronen herrührt, Aufschluß über die Polarisierbarkeit der Ionen geben. Die Elektronen der Cu^{++}-Ionen sind sehr fest gebunden, so daß man annehmen kann, daß deren Polarisierbarkeit sehr klein und gegenüber der der großen O^{--}-Ionen zu vernachlässigen ist. Die aus der Molekularrefraktion sich ergebende Volumenpolarisation

$$\alpha_V = \frac{3}{4\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \qquad \text{(Clausius-Mosottische Formel)}$$

rührt daher nur von den O^{--}-Ionen her. Die Polarisation α *eines* O^{--}-Ions bestimmt sich aus α_V durch Multiplikation mit seinem Volumen, für das man am besten das Ioneninkrement des O^{--}-Ions im CuO nimmt. W. Biltz [2]) gibt an, daß sich im CuO das Molekularvolumen 12 auf Cu und O wie 3 : 9 verteilt, also das Volumen des O^{--}-Ions $\frac{9}{6{,}02 \cdot 10^{23}} \approx 14{,}9 \cdot 10^{-24}$ cm^3 gesetzt werden kann. Damit wird die Polarisierbarkeit des O^{--}-Ions:

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{3}{4\pi} \cdot 14{,}9 \cdot 20^{-24}. \qquad (2)$$

Die Kenntnis des Brechungsindex des CuO würde also nach dieser Formel α ergeben. Es gibt nun Messungen des Brechungsindex vom CuO im Sichtbaren, doch zeigen diese einen so starken Anstieg zum Violetten hin, daß man annehmen muß, daß man sich da in der Nähe einer Absorptionsstelle

[1]) K. Fajans, ZS. f. Krist. **61**, 18, 1924; **66**, 321, 1928. — [2]) W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe (Voss, 1934).

befindet. Diese Messungen sind also zur Bestimmung der quasistatischen Elektronenpolarisation des O^{--} nicht verwendbar. Da aber die Molekularrefraktion nur von den O^{--}-Ionen stammt, kann man mit einiger Sicherheit aus ähnlich gebauten Oxyden auf den Brechungsexponenten von CuO extrapolieren:

	λ mμ	n	Molvolumen
MnO (NaCl Typ)	520 — 575	2,16	13,2
	589	2,18	
	650 — 700	2,19	
MgO (NaCl Typ)	585	1,735	11,3
	707	1,731	
ZnO (Wurtzit Typ)	486	2,065	14,3
	589	2,004	
	656	1,984	

Man muß nun auf das richtige Molvolumen 12 des CuO interpolieren, da die Entfernung der Ionen voneinander die schon vorhandene Deformierung der Elektronenhüllen und damit ihre Polarisierbarkeit beeinflußt. Man kann also für CuO ungefähr $n = 1{,}9$ annehmen. Setzt man diese Werte in (2) ein, so erhält man

$$\alpha = 1{,}64 \cdot 10^{-24}.$$

In Geiger-Scheels „Handbuch der Physik" 24/2, 2. Auflage, ist auf S. 942 der Wert der Polarisierbarkeit des freien O^{--}-Ions mit 2,75 bzw. $3{,}88 \cdot 10^{-24}$ angegeben. Auf S. 1025 werden dagegen Refraktionen der O^{--}-Ionen in verschiedenen Verbindungen angegeben, die alle ungefähr die Hälfte der Refraktion des freien O^{--}-Ions ausmachen. In Übereinstimmung damit wird hier für α etwa der halbe Wert der Polarisierbarkeit des freien Ions erhalten.

Setzt man diesen Wert von α in die Gleichung (1) ein, so erhält man

$$|E_{pol\,1}| = 0{,}072 \frac{e^2}{a_0} \approx 2 \text{ e-Volt}.$$

2. Anteil des außer der nächsten Nachbarschaft gelegenen dielektrischen Kontinuums zur Polarisationsenergie. Man hat hier die Aufgabe, den Zweier bzw. die Lücke mit den vier umgebenden O^{--}-Ionen so herauszuschneiden, daß die anschließenden O^{--}-Ionen gerade noch außerhalb des herausgeschnittenen Volumens bleiben. Diese fünf ausgeschnittenen Ionen ordnen sich eben an, so daß es naheliegt, um sie herum ein abgeplattetes Rotationsellipsoid zu legen. Das Volumen dieses Ellipsoids wird der Summe der Ioneninkremente der vier O-Ionen und des einen Cu-Ions gleichgesetzt;

die beiden großen Achsen a werden so gewählt, daß das Ellipsoid gerade durch die Mitte zwischen einem der innerhalb liegenden O-Ionen und einem außerhalb daran liegenden O-Ion durchschneidet. Die wichtigste Bedingung ist die Größe des herausgeschnittenen Volumens; es zeigt sich, daß eine Veränderung der Achsen bei gleichbleibendem Volumen an dem Resultat nur wenig ändert.

Man erhält so für das Volumen des Rotationsellipsoids

$$4/3\, a^2\, c\, \pi = 64{,}36 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{cm}^3. \tag{3}$$

Die Polarisationsenergie des Dielektrikums außerhalb des Ellipsoids bestimmt sich durch die Differenz der Feldenergie im Dielektrikum und im Vakuum[1]):

$$E_{pol\,2} = \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right) \frac{e^2}{8\pi} \cdot \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \cdot \int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin\vartheta \ \mathrm{d}\vartheta \cdot \int_{r=\sqrt{\frac{1}{\frac{\sin^2\vartheta}{a^2} + \frac{\cos^2\vartheta}{c^2}}}}^{\infty} \frac{\mathrm{d}r}{r^2}$$

$$= \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right) \frac{e^2}{4} \frac{c}{a\sqrt{a^2 - c^2}} \left[\frac{a\sqrt{a^2 - c^2}}{c^2} + \mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\sqrt{a^2 - c^2}}{c}\right]. \tag{4}$$

Setzt man (3) in (4) ein und nimmt den Wert für ε, da ja nur die Elektronenhüllen polarisiert werden sollen, wie früher zu n^2, so ergibt sich

$$E_{pol\,2} = -0{,}18 \left[\frac{1}{c'} + \frac{\sqrt{c'}}{\sqrt{104{,}29}\ \sqrt{\frac{104{,}29}{c'^3} - 1}}\ \mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Sin}\,\sqrt{\frac{104{,}29}{c'^3} - 1}\right] \frac{e^2}{a_0},$$

wobei $c' = c/a_0$.

Das Resultat ist nur wenig abhängig vom Achsenverhältnis; wählt man nach dem früheren die Achse a zu 3,2 Å, so wird $c = 1{,}7$ Å und $c' = 3{,}2$ und mit diesen Werten

$$|E_{pol\,2}| = 0{,}0797\, \frac{e^2}{a^0} \approx 2{,}2 \text{ e-Volt}.$$

Die gesamte Polarisationsenergie wird

$$|E_{pol}| = |E_{pol\,1}| + |E_{pol\,2}| = 0{,}152\, \frac{e^2}{a_0} \approx 4 \text{ e-Volt}.$$

---

[1]) Die Berechtigung zur Vernachlässigung der Wirkung der innerhalb des Ellipsoids gelegenen Dipole auf das äußere Kontinuum erörterten bereits W. Jost und G. Nehlep.

Lebenslauf

Ich, Hans Dressnandt, wurde am 30. Juni 1917 als Sohn des Baumeisters Eduard Dressnandt und seiner Ehefrau Wilhelmine in Heiligeneich, Niederdonau, geboren. Nach vier Jahren Volksschule in Wien vom 6. bis zum 10. Lebensjahre wurde ich in der Realschule in Wien VII eingeschrieben, die ich vier Jahre besuchte. Hierauf trat ich in das Realgymnasium in Wien VIII wegen des zum Universitätsbesuch erforderlichen Lateinstudiums über, wo ich nach vier Jahren im Juni 1935 die Reifeprüfung absolvierte. Im September 1935 wurde ich in der Technischen Hochschule in Wien immatrikuliert und studierte dort fünf Semester Technische Physik. Im Dezember 1937 legte ich dort die I. Staatsprüfung ab. Wegen mehr theoretischer Interessen besuchte ich hierauf die Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin, wo ich zwei Semester als ordentlicher Hörer und ein Semester als Gasthörer Vorlesungen und das Seminar in theoretischer Physik belegte. Seit Oktober 1938 war ich mit meiner Doktorarbeit beschäftigt.

Meine Lehrer waren unter andern: in Wien: H. Mache, L. Flamm, F. Jung, in Berlin: M. v. Laue, P. Debye.

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig
Printed in Germany